Académie des sciences (France). Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences. 1953.

COMPTES RENDUS

HEBDOMADAIRES

DES SÉANCES

DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES.

PARIS. — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS, QUAI DES GRANDS-AUGUSTINS, 55.

COMPTES RENDUS

HEBDOMADAIRES

DES SÉANCES

DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES,

PUBLIÉS,

CONFORMÉMENT A UNE DÉCISION DE L'ACADÉMIE

EN DATE DU 13 JUILLET 1835,

PAR MM. LES SECRÉTAIRES PERPÉTUELS,

AVEC LE CONCOURS
DU CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE.

TOME DEUX-CENT-TRENTE-SEPTIÈME.

JUILLET — DÉCEMBRE 1953.

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS, ÉDITEUR-IMPRIMEUR-LIBRAIRE

Quai des Grands-Augustins, 55.

1953

COMPTES RENDUS

DES SÉANCES

DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 6 JUILLET 1953.

PRÉSIDENCE DE M. AUGUSTE CHEVALIER.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS
DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. le **Président** annonce à l'Académie qu'il vient d'apprendre le décès de M. **Jean Becquerel**, Membre de la Section de Physique générale, survenu à Sainte-Marguerite, près de Pornichet (Loire-Inférieure), le 4 juillet 1953.

L'allocution nécrologique d'usage sera lue en la prochaine séance. Après le dépouillement de la Correspondance, la séance sera levée en signe de deuil.

M. le **Président** informe l'Académie qu'à l'occasion de la fête nationale, la prochaine séance hebdomadaire aura lieu le mercredi 15 au lieu du lundi 13.

HISTOIRE DES SCIENCES. — *Biographie d'un botaniste-voyageur normand : J. J. Houtou La Billardière* (1755-1834), *explorateur de la Syrie et de l'Océanie, membre de l'Académie des Sciences.* Note de M. **Auguste Chevalier**.

L'œuvre de J. J. La Billardière, botaniste célèbre, né à Alençon (Orne) le 28 octobre 1755, d'une vieille famille normande de petits bourgeois, n'est pas connue comme elle le mérite, bien que Pierre Flourens et Alfred Lacroix lui aient consacré des notices historiques dans nos *Comptes rendus*.

Ayant fait récemment des recherches dans nos Archives, aidé par plusieurs amis normands, j'ai pu apporter quelques documents nouveaux sur la vie et l'œuvre de ce savant, et j'ai réuni dans une brochure que j'offre à l'Académie (1) les renseignements les plus intéressants que j'ai pu rassembler. Il entra et séjourna au collège d'Alençon qu'avaient dirigé quelques années plus tôt les Jésuites. Il y eut comme camarades deux hommes devenus célèbres : le fameux Hébert, le révolutionnaire connu plus tard sous le nom de Père Duchesne alors « enfant aimable et gracieux », puis René Desgenettes qui devint médecin en chef de l'Armée d'Égypte et plus tard directeur du Val-de-Grâce. Dès ses premières études, La Billardière ne montra aucun attrait pour la Botanique; il ne s'est jamais intéressé à la flore normande. A sa sortie du collège d'Alençon, il alla faire ses études médicales à Montpellier vers 1772. A l'école de Médecine il fut remarqué par Antoine Gouan, alors professeur renommé de Botanique; c'est sans doute ce dernier qui lui donna le goût de l'étude des Plantes. Il vint ensuite finir ses études de Médecine à Paris vers 1780 et c'est à ce moment qu'il connut René Desfontaines, venu de Bretagne, de peu son aîné et déjà passionné de Botanique. Ils se lièrent pour la vie. Tous les deux connurent à ce moment Louis-Guillaume Le Monnier, professeur au Jardin des Plantes et premier médecin ordinaire du Roi. Grâce à Le Monnier, La Billardière put faire une mission de deux ans en Angleterre pour étudier quelques arbres exotiques et c'est à ce moment qu'il fit la connaissance de Joseph Banks, ancien compagnon de Cook, dans son premier voyage en Australie et Océanie. Cette relation allait lui être très utile par la suite.

De 1786 à 1788, La Billardière put accomplir un voyage de recherches botaniques à Chypre et en Asie Mineure. Il rentra en France avec des collections botaniques qu'il allait étudier aussitôt et qui le firent entrer à l'Académie royale des Sciences comme correspondant, bientôt il demanda à faire partie de l'expédition décrétée par la Constituante pour aller à la recherche de La Pérouse et de ses compagnons dont on n'avait plus de nouvelles depuis 1788. L'expédition, commandée par d'Entrecasteaux, prit la mer à Brest fin septembre 1791.

« Ce voyage, écrit-il, était bien digne de tenter un naturaliste. Je saisis cette occasion d'aller parcourir les Mers du Sud.... Les produits variés d'une terre nouvelle que l'on découvre dédommagent amplement de toutes les souffrances inévitables. » L'expédition fut, en effet, très meurtrière. Une partie de l'équipage et de l'état-major mourut du scorbut, de la dysen-

---

(1) *J. J. Houtou La Billardière, sa vie, son œuvre; un grand voyageur naturaliste normand.* Brochure in-8, 44 pages (1953). Publiée d'abord dans la *Revue internationale de Botanique appliquée et d'Agriculture tropicale*, 33, nos de mars à juin 1953.

terie et des fièvres malignes au cours du voyage, en plein Océan, entre l'Australie et Java.

Le 3 thermidor an II, le Contre-amiral d'Entrecasteaux mourut des suites d'une attaque de scorbut et son corps fut immergé. Les deux frégates poursuivirent leur voyage au hasard. Les deux successeurs du Commandant succombèrent peu après et La Billardière fut lui aussi gravement malade. En arrivant à Java, il apprit qu'il était prisonnier et que les navires et les collections étaient confisqués. Il put néanmoins rentrer en France et arriva à l'île de Bas, près Roscoff, le 22 ventose an IV (1796), mais ses herbiers et une partie de ses autres collections lui manquaient. Il ne put les recevoir, deux ans plus tard, que grâce à l'intervention de sir Joseph Banks, alors président de la Royal Society de Londres. Rentré à Paris, La Billardière publia, en 1800, la *Relation* de l'expédition de d'Entrecasteaux, Ouvrage illustré, plein de documents et d'aperçus originaux. Plus tard il publia ses travaux sur la Flore dans deux Ouvrages que les botanistes s'intéressant aux plantes d'Océanie doivent toujours consulter. Nous ne nous étendrons pas sur ces travaux bien connus et résumés dans notre brochure, mais nous voulons insister ici sur les observations qu'il fit, au cours de son voyage, sur les habitants de Tasmanie actuellement disparus, sur les Canaques de Nouvelle-Calédonie et sur les autochtones d'autres îles d'Océanie; ces observations nous éclairent sur les mœurs et la psychologie des Sauvages de ces îles à cette époque. La plupart étaient anthropophages, vivaient tout nus, tatoués et très primitifs; d'autres étaient d'une grande douceur et avaient une agriculture avancée. La Billardière conclut qu'ils n'étaient pas tous Sauvages et qu'ils avaient des possibilités de civilisation. Comme l'a dit Flourens, il peint dans sa *Relation* les aborigènes d'Océanie tels qu'il les vit, montrant dans son Ouvrage aussi bien leurs défauts que leurs qualités et leur intelligence. Quand il fut de retour définitivement en France, il lui arriva de regretter ses rapports anciens avec certains des Sauvages Océaniens rencontrés au cours de son voyage et il s'attacha à vivre aussi simplement qu'eux. Les jugements qu'il porte sur leurs mœurs sont très précieux pour la psycho-ethnographie de ces pays qui ont extrêmement évolué de nos jours, la plupart des indigènes sont devenus des hommes civilisés normaux. Moi-même qui ai séjourné, il y a une cinquantaine d'années en Afrique occidentale centrale et dans l'Oubangui où vivaient aussi des Sauvages anthropophages, circulant dans la nudité la plus complète, aux mœurs les plus primitives et qui sont maintenant des électeurs, je comprends très bien la sympathie que témoigna La Billardière aux Océaniens très primitifs.

Aussi ai-je consacré dans ma Notice un chapitre spécial aux opinions de La Billardière sur les Sauvages, prenant aussi leur défense et demandant la protection des peuplades humaines primitives en voie de disparition.

Je compte revenir bientôt sur ce sujet pour montrer les psychomutations qui se produisent de nos jours au contact de notre civilisation sur les peuplades les plus primitives, qu'elles soient d'Océanie, d'Afrique noire ou d'autres régions du Globe. Il ne faut pas oublier que c'est à ces peuplades que l'on doit les premières techniques manuelles, les débuts de l'agriculture et la mise en route des plantes cultivées qui étaient déjà très nombreuses en Océanie lors du voyage de La Billardière. La civilisation actuelle doit beaucoup à ces peuplades, quoiqu'elles fussent Sauvages lors des premiers contacts avec elle, à l'arrivée des Européens.

IMMUNOLOGIE. — *Sur la présence simultanée des antitoxines staphylococciques α et β d'origine naturelle dans les sérums humains.* Note (*) de MM. **Gaston Ramon**, **Rémy Richou**, **Raoul Kourilsky** et Mme **Henriette Richou**.

Si l'étude de l'immunité antistaphylococcique α d'origine naturelle, chez l'Homme, a fait l'objet de nombreuses publications (1), il n'en est pas de même en ce qui concerne l'immunité antistaphylococcique β naturellement acquise. Seul Ipsen, à notre connaissance, a recherché la présence ou l'absence de l'antitoxine β d'origine naturelle dans un certain nombre de sérums humains. Il a constaté que 32,3 % des sérums examinés renfermaient l'antitoxine β d'origine naturelle au taux maximum de huit unités. D'après lui, l'âge jouerait un grand rôle dans l'acquisition de l'immunité antistaphylococcique β : 50 % des individus âgés de 30 ans, renfermeraient dans leur sérum l'antitoxine β, alors qu'elle ne serait présente que chez 16 % des enfants au-dessous de 10 ans.

Aussi nous a-t-il semblé intéressant de titrer comparativement, par la méthode hémolytique, dans un certain nombre de sérums humains, les antitoxines α et β d'origine naturelle.

Les résultats de nos essais, effectués sur les sérums de 86 sujets âgés de 20 à 77 ans, sont enregistrés dans le tableau ci-dessous :

	Titre (en unités antitoxiques internationales).						
	—0,1.	+0,1. —0,2.	+0,2. —0,5.	+0,5. —1.	+1. —3.	+3. —5.	+5. —7.
Antitoxine α.........	4	11	30	23	16	–	2
Antitoxine β.........	35	12	22	11	5	1	–

On remarque, à l'examen de ce tableau, que 82 sur 86 sujets examinés, soit 95 %, renferment dans leur sérum, à des taux variables, l'antitoxine staphylo-

(*) Séance du 29 juin 1953.

(1) G. Ramon, R. Richou et J. Descazeaux, *Bull. Acad. Vétér.*, 8, 1935, n° 7; *C. R. Soc. Biol.*, 119, 1935, p. 1070; *Revue d'Immunologie*, 1, 1935, p. 401.

coccique α, alors que seulement 51 des sujets, soit 59 %, possèdent l'immunité antistaphylococcique β naturellement acquise.

Du point de vue de l'immunité antistaphylococcique α, ces résultats sont tout à fait comparables à ceux que nous avions obtenus antérieurement avec G. Ramon et J. Descazeaux; en ce qui concerne l'immunité antistaphylococcique β, ils se rapprochent très sensiblement de ceux enregistrés par Ipsen.

Comme nous l'avons constaté chez les Bovidés ([2]), et les Équidés ([3]) une seule des antitoxines α ou β, peut être présente dans le sérum des sujets avant toute immunisation artificielle, ou les deux peuvent coexister, sans qu'il y ait de rapport entre le taux de l'antitoxine α et celui de l'antitoxine β.

La fréquence et le degré des immunités α et β augmentent en général à mesure que les sujets avancent en âge, ce dernier intervenant surtout en multipliant les chances d'infection de l'organisme par le staphylocoque.

L'immunité naturelle antistaphylococcique étant sous l'étroite dépendance des infections staphylococciques, apparentes ou inapparentes, ces résultats montrent que si 82 des sujets qui ont fait l'objet de ces recherches, ont hébergé, au cours de leur existence, des staphylocoques producteurs de toxine α, 51 ont été en contact avec des staphylocoques élaborant la toxine β.

Il est donc évident que si dans les infections staphylococciques humaines, les staphylocoques producteurs de toxine α jouent le rôle principal, les staphylocoques producteurs de toxine β jouent un rôle non négligeable ([4]).

La conclusion pratique à laquelle conduisent ces données est la nécessité de préparer une anatoxine staphylococcique de haute valeur immunisante, renfermant à la fois les antigènes α et β et permettant de lutter, avec une efficacité encore accrue, contre les diverses staphyloccocies humaines ([5]).

M. Auguste Chevalier fait hommage à l'Académie d'une brochure intitulée : *J.-J. Houtou La Billardière* (1755-1834). *Sa vie, son œuvre. Un grand Voyageur-Naturaliste normand.*

M. Aimé Coutagne adresse en hommage à l'Académie une collection de tirages à part de ses travaux d'Hydrologie.

([2]) R. Richou, J. Jacquet, P. Julienne et Cl. Gerbeaux, *Rev. Path. Comparée et Hyg. générale*, **52**, 1952, p. 231.

([3]) L. P. Delpy et R. Richou, *C. R. Soc. Biol.*, 1953 (sous presse).

([4]) C'est ainsi qu'examinant neuf souches de staphylocoque d'origine humaine, nous avons constaté que si huit élaboraient des quantités plus ou moins importantes de toxine staphylococcique α, trois sécrétaient la toxine β.

([5]) L'étude des immunités antistaphylococciques α et β d'origine naturelle chez les Bovidés (G. Ramon, R. Richou, P. Julienne, J. Jacquet et Cl. Gerbeaux, *Bull. Off. internat. Epizooties*, **37**, 1952, p. 145) et chez le Cheval (L. P. Delpy et R. Richou, *C. R. Soc. Biol.*, 1953) (sous presse), nous avait conduits aux mêmes conclusions.

DÉSIGNATIONS.

M. **Albert Demolon** est désigné pour représenter l'Académie à la Séance solennelle que tiendra, le 8 juillet prochain, l'**Académie d'Agriculture de France.**

CORRESPONDANCE.

Le Secrétaire général de l'**Académie Polonaise des sciences** annonce qu'une Conférence scientifique organisée par cette Compagnie en l'honneur du quatre-cent-dixième anniversaire du décès de **Nicolas Copernic**, aura lieu les 14 et 15 septembre à Varsovie, et invite l'Académie à y prendre part.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° *The value of tomography in examination of the intrapulmonary bronchi*, par Herman Lodin (Thèse, Uppsala).

2° *First Cape Catalogue of Stars for the equinox of* 1950.0. *Catalogue of* 5070 *fundamental and boss stars*, compiled from observations made with the reversible transit circle at the Royal Observatory, Cape of Good Hope in the years 1936-1944, under the direction of J. Jackson.

ALGÈBRE. — *Sur le radical de McCoy.*
Note de M. **Karl Egil Aubert**, présentée par M. Jacques Hadamard.

D'après Iséki (1) la théorie de Krull-McCoy (2) concernant le radical et les idéaux premiers dans un anneau non commutatif possède une analogie dans les demi-groupes. En appliquant une méthode indiquée dans une Note antérieure (3) nous donnons ici une théorie générale englobant à la fois les résultats de Krull-McCoy pour les anneaux et celle d'Isèki pour les demi-groupes ainsi que d'autres cas.

Il y a dans la théorie des anneaux de nombreux résultats qui ont des analogues dans les demi-groupes. On a donc intérêt à trouver des méthodes qui unifient les résultats correspondants dans les deux théories. Dans une Note antérieure nous avons donné une telle généralisation pour la théorie de Krull

---

(1) *Comptes rendus*, **236**, 1953, p. 1524.
(2) *Amer. J. Math.*, **71**, 1949, p. 823-833.
(3) *Comptes rendus*, **236**, 1953, p. 31.

sur les anneaux commutatifs sans condition de chaîne. Nous montrons ici que la même méthode est applicable dans le cas non commutatif, donnant ainsi une généralisation des résultats de McCoy et d'Iséki.

Soit B une algèbre de Boole complète sur laquelle sont définies deux opérations binaires et univalentes appelées respectivement multiplication (.) et soustraction (—). La multiplication est supposée associative avec existence d'un élément unité e tel que $ex = xe = x$ pour tout $x \in \mathrm{B}$. Le plus grand (resp. petit) élément de B est noté u (resp. z), et un élément $x \in \mathrm{B}$ tel que $x \neq z$ est dit non trivial.

Les axiomes sont les suivants :

(I) $$a \bigcup_{i \in \mathrm{I}} b_i = \bigcup_{i \in \mathrm{I}} ab_i \quad \text{et} \quad \left(\bigcup_{i \in \mathrm{I}} b_i\right) a = \bigcup_{i \in \mathrm{I}} b_i a,$$

(II) $$a - \bigcup_{i \in \mathrm{I}} b_i = \bigcup_{i \in \mathrm{I}} (a - b_i) \quad \text{et} \quad \left(\bigcup_{i \in \mathrm{I}} b_i\right) - a = \bigcup_{i \in \mathrm{I}} (b_i - a),$$

(III) $$a(b - c) \subseteq ab - ac \quad \text{et} \quad (b - c)\, a \subseteq ba - ca.$$

(IV) L'ensemble des éléments non triviaux de B est stable par rapport à la multiplication.

(V) Si a, b et $ab \cap c$ sont des éléments non triviaux de B, il existe des éléments non triviaux $a_1 \subseteq a$ et $b_1 \subseteq b$ tels que $a_1 b_1 \subseteq c$.

[A cause de la définition du radical que nous donnerons ici, la condition (VI) de la première Note est superflue.]

Un élément $a \in \mathrm{B}$ est appelé *s-idéal à gauche* (*droite*) si $xa \subseteq a$ ($ax \subseteq a$) pour tout $x \in \mathrm{B}$ et *d-idéal à gauche* (*droite*) si de plus $a - a \subseteq a$. Un élément qui est à la fois un s-idéal (d-idéal) à gauche et à droite est dit *s-idéal* (*d-idéal*). Si $a \in \mathrm{B}$ nous noterons $(a)_d$ le plus petit d-idéal contenant a.

THÉORÈME 1. — *Si p est un d-idéal dans* B *les quatre propriétés suivantes sont équivalentes :*

A. *Si a et b sont des d-idéaux tels que $ab \subseteq p$ alors au moins une des inclusions $a \subseteq p$, $b \subseteq p$ a lieu.*

B, C. *Si a et b sont des s-idéaux à gauche* (*droite*) *tels que $ab \subseteq p$ alors au moins une des inclusions $a \subseteq p$, $b \subseteq p$ a lieu.*

D. *$aub \subseteq p$ entraîne $a \subseteq p$ ou $b \subseteq p$.*

Un d-idéal p est dit *premier* si l'une des propriétés équivalentes A, B, C, D est satisfaite. L'élément a est dit *m-élément* si pour chaque couple d'éléments non triviaux b, c contenus dans a il existe un élément $x \neq z$ tel que $(bxc) \cap a \neq z$.

LEMME 1. — *Si a et b sont des s-idéaux à gauche* (*droite*) *alors $(a)_d (b)_d \subseteq (ab)_d$.*

LEMME 2. — *Un d-idéal p est premier si et seulement si son complément p' est un m-élément.*

LEMME 3. — *Soit m un m-élément de* B *et a un d-idéal tel que $a \cap m = z$. Alors*

a est contenu dans un d-idéal p qui est maximal dans la famille des d-idéaux b tels que $b \cap m = z$. *Un tel d-idéal p est premier.*

LEMME 4. — *L'élément p est un d-idéal premier minimal contenant le d-idéal a, si et seulement si son complément p' est maximal parmi les m-éléments m tels que* $m \cap a = z$.

Le *radical de McCoy* d'un d-idéal $a \in B$ est défini comme l'union de tous les éléments b tels que, pour chaque m-élément m contenant un élément non trivial contenu dans b, on ait $m \cap a \neq z$. Par le *radical classique* de a nous entendons l'union de tous les d-idéaux b tels que $b^n \subseteq a$ pour un certain entier $n \geqq 1$.

THÉORÈME 2. — *Le radical de McCoy d'un d-idéal a est égal à l'intersection de tous les d-idéaux premiers minimaux contenant a.*

COROLLAIRE 1. — *Le radical de McCoy d'un d-idéal est un d-idéal.*

COROLLAIRE 2. — *Le radical classique de a est contenu dans le radical de McCoy de a.*

Un d-idéal $o \neq z$ tel que $xo = ox = o$ pour tout $x \neq z$ est appelé *élément zéro* de B. Si B a un élément zéro o le radical de McCoy (resp. classique) de o est dit radical de McCoy (resp. classique) de B.

Si l'on suppose que B soit atomique et que $(b - c)a = ba - ca$ quand a est un atome, on peut démontrer le

THÉORÈME 3. — *Si* B *satisfait à la condition minimale pour les d-idéaux à gauche (ou droite), le radical classique de* B *coïncide avec le radical de McCoy de* B.

Le développement de la théorie de Krull-McCoy en terme des sous-ensembles est un modèle pour le système d'axiomes ci-dessus. Pour obtenir le cas des demi-groupes, il suffit de remarquer que (II) et (III) sont des conséquences des autres hypothèses quand on identifie l'opération de soustraction avec l'opération de l'union dans B.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Problèmes aux limites* (III).

Note (*) de M. **Jacques-Louis Lions**, présentée par M. Jacques Hadamard.

En utilisant les résultats d'une Note précédente [1] relatifs à des problèmes aux limites pour des équations elliptiques à coefficients variables, on résout des problèmes aux limites du type mixte [2] pour des équations hyperboliques ou paraboliques, plus généralement pour certains opérateurs intégro-différentiels.

1. *Préliminaires* [3]. — De façon générale, E étant un espace de Banach, on désigne par $\mathcal{D}'(t, E)$ ou espace des distributions en $t \in R^n$, à valeurs dans E,

(*) Séance du 15 juin 1953.

(1) J.-L. Lions, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 2470.

(2) *Voir* Hadamard, *Le problème de Cauchy pour les équations aux dérivées partielles linéaires hyperboliques*, Paris, Hermann.

(3) Tous ces résutats sont dus à M. Schwartz qui m'a communiqué le manuscrit d'un article à paraître sur le théorème des Noyaux.

l'espace $\mathcal{L}(\mathcal{D}_t, \mathrm{E})$ [4]. On définit aisément le support en t d'une distribution vectorielle. Si F est un deuxième espace de Banach on considère l'espace de Banach $\mathcal{L}(\mathrm{E}, \mathrm{F})$; soit S une distribution en t à valeurs dans $\mathcal{L}(\mathrm{E}, \mathrm{F})$, nulle pour $t < 0$; si $\mathrm{T} \in \mathcal{D}'(t, \mathrm{E})$, est nulle pour $t < 0$, on peut définir le produit de composition en t de S et T soit $\mathrm{S} \underset{(t)}{*} \mathrm{T}$, distribution à valeurs dans F, nulle pour $t < 0$. Les résultats usuels sont valables [5]. L'espace des distributions tempérées en t à valeurs dans E est défini par $\mathcal{S}'(t, \mathrm{E}) = \mathcal{L}(\mathcal{S}_t, \mathrm{E})$. On définit alors la transformée de Laplace d'une distribution à valeurs vectorielles comme on a fait [6] pour les distributions scalaires. Un théorème sur les supports dans la transformation de Laplace que nous avons précédemment démontré [7] est valable.

2. *Problèmes mixtes.* — Nous gardons les notations de la Note [1]. La variable $t \in \mathrm{R}^1$, désigne une variable de temps.

PROBLÈME 1. — *Trouver* $u \in \mathcal{D}'(t, \mathcal{H})$, *nulle pour* $t < 0$, *solution de l'équation hyperbolique :*

$$(\mathrm{H}) \qquad \mathrm{D}.u + \mathrm{M}.u + \frac{\partial^2}{\partial t^2} u = \mathrm{T},$$

(*resp. de l'équation parabolique :*

$$(\mathrm{P}) \qquad \mathrm{D}.u + \mathrm{M}.u + \frac{\partial}{\partial t} u = \mathrm{T}),$$

où T *est donné dans* $\mathcal{D}'(t, \mathrm{L}^2)$, *nulle pour* $t < 0$, *avec la condition aux limites :* $\mathrm{S} - u \in \mathcal{D}'(t, \mathrm{N}(\mathrm{V}, \mathrm{D}))$, *où* S *est donné dans* $\mathcal{D}'(t, \mathcal{H})$, *nulle pour* $t < 0$.

Ce problème est le problème de Cauchy par rapport au temps tel que l'on doit le poser en théorie des distributions [8]. Il se ramène immédiatement au problème équivalent suivant :

PROBLÈME 1 *bis.* — *Trouver* $u \in \mathcal{D}'(t, \mathrm{N}(\mathrm{V}, \mathrm{D}))$, *nulle pour* $t < 0$, *solution de* (H) [*resp.* (P)].

THÉORÈME 1. — *Le problème 1 bis admet une solution unique, qui dépend continuement des données, fournie explicitement par* $u = \mathcal{G} \underset{(t)}{*} \mathrm{T}$, *où* $\mathcal{G}$ *est une distribution en t, nulle pour* $t < 0$, *à valeurs dans* $\mathcal{L}(\mathrm{L}^2, \mathrm{N}(\mathrm{V}, \mathrm{D}))$.

On démontre l'existence du noyau $\mathcal{G}$ à l'aide d'une transformation de Laplace par rapport au temps [9]; on montre que $\mathcal{G}$ est nulle pour $t < 0$ par application du résultat sur les supports signalé dans les préliminaires. On a

---

(4) Si A et B sont deux espaces vectoriels topologiques quelconques, $\mathcal{L}(\mathrm{A}, \mathrm{B})$ désigne l'espace des applications linéaires continues de A dans B, muni de la topologie de la convergence uniforme sur les ensembles bornés de A.

(5) SCHWARTZ, *Théorie des distributions*, 2, chap. VI.

(6) SCHWARTZ, *Séminaire mathématique de Lund*, tome supplémentaire 1952.

(7) *Cf.* l'article ci-dessus de Schwartz et un article de Lions à paraître au *Journal d'Analyse mathématique d'Israël.*

(8) SCHWARTZ, *Théorie des distributions*, 1, p. 131 et suiv.

(9) Cette méthode est due à M. Garnir.

ainsi simultanément la preuve du théorème et un procédé de calcul important pour les applications ([10]).

On a des formulations et des résultats analogues pour des problèmes mixtes correspondant aux problèmes de Neumann-Visik ([1]).

3. *Généralisations.* — 1° On peut remplacer les opérateurs $D + M + (\partial^2/\partial t^2)$ (ou $\partial/\partial t$) par les opérateurs $D + (\partial^2/\partial t^2)$ (ou $\partial/\partial t$) ou bien $D + M + N(\partial^2/\partial t^2)$ [ou $N(\partial/\partial t)$], où N est une fonction dans $L^\infty(\Omega)$, indépendante de t, à valeurs réelles, vérifiant $N(x) \geq \nu > 0$ presque partout dans Ω. On a le même résultat qu'au théorème 1.

2° Les opérateurs de dérivation en t peuvent être remplacés par des opérateurs de composition très généraux en t, notamment des opérateurs de dérivation d'ordre non entier ([11]).

3° On peut considérer des opérateurs du type

$$\left(\frac{\partial}{\partial t}\right)^k (D + M) + \sum_{j=1}^{k} \left(\frac{\partial}{\partial t}\right)^{k-j} L_j, \quad L_j \in \mathcal{L}(V, L^2).$$

4° La même théorie est valable pour les opérateurs considérés dans ([1]), (n° 2, 1° et 2°), et pour les systèmes de N équations. On peut également considérer des opérateurs à plusieurs variables de temps et employer simultanément une transformation de Fourier ([12]) par rapport à certaines variables d'espace et une transformation de Laplace par rapport au temps.

5° Dans les cas de complète continuité de l'injection de $N(V, D)$ dans $L^2(\Omega)$, on peut appliquer la méthode de Fourier de développement en fonctions propres; cette méthode permet de résoudre les problèmes mixtes pour certains opérateurs à coefficients variables par rapport au temps ([13]).

6° Signalons pour terminer qu'un grand nombre des résultats de la Note actuelle et de la Note ([1]) sont valables pour des fonctions à valeurs dans un espace de Hilbert quelconque, ce qui permet de résoudre des problèmes aux limites pour des opérateurs intégro-différentiels.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Fonctions entières et transformée de Fourier généralisée.* Note de M. Udita Narayana Singh, présentée par M. Paul Montel.

1. Nous conservons les notations de notre Note précédente ([1]). En particulier, nous désignons par (f_1, f_2) un couple de fonctions analytiques $f_1(z)$

([10]) *Cf.* Garnir, *Bull. Soc. Roy. Sc. Liège*, n°s 8, 9, 10, 1951 et 1952 et *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 583.

([11]) Généralisation analogue à celle faite pour les variables d'espace par Schwartz : *Les équations d'évolution liées au produit de composition* (Institut Fourier).

([12]) Ou une transformation de Hermite.

([13]) *Cf.* aussi F. Bureau, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 791.

([1]) *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 885.

et $f_2(z)$, régulières respectivement pour $I(z) > 0$ et $I(z) < 0$. Le couple (g_1, g_2) représentera la transformée de Fourier généralisée au sens de Carleman [2] du couple (f_1, f_2), ou bien d'une fonction f de la classe $C(k)$, $(0 \leq k < \infty)$. Si $f \in C(k)$, $(0 \leq k < \infty)$, le couple (g_1, g_2) de sa transformée de Fourier peut être défini par

$$(1.1)\quad \begin{cases} g_1(z) = \dfrac{1}{\sqrt{2\pi}} \displaystyle\int_{-\infty}^{0} f(\xi)\, e^{-i\xi z}\, d\xi & \text{pour} \quad I(z) > 0, \\ g_2(z) = -\dfrac{1}{\sqrt{2\pi}} \displaystyle\int_{0}^{\infty} f(\xi)\, e^{-i\xi z}\, d\xi & \text{pour} \quad I(z) < 0. \end{cases}$$

Avec ces notations nous pouvons énoncer le théorème suivant :

THÉORÈME 1. — *Soit :*

1° $f(z)$ *une fonction entière du type exponentiel;*

2° $\overline{\lim\limits_{r\to\infty}}\, r^{-1} \log|f(-ir)| = h$, $\overline{\lim\limits_{r\to\infty}}\, r^{-1} \log|f(ir)| = h'$,

3° $f(z) \in C(k)$, $(0 \leq k < \infty)$ *sur l'axe réel,*

alors

$\lim\limits_{y\to+0} \{g_1(x+iy) - g_2(x-iy)\} = 0$ *uniformément sur chaque intervalle fini, fermé, extérieur à l'intervalle fermé* $[-h', h]$.

Réciproquement, soit :

4° $f(x)$ *une fonction de la classe* $C(k)$, $(0 \leq k < \infty)$;

5° $\lim\limits_{y\to+0} \{g_1(x+iy) - g_2(x-iy)\} = 0$ *uniformément sur chaque intervalle fini, fermé, extérieur à l'intervalle fini fermé* $[-h', h]$, *cet intervalle étant le plus petit intervalle possédant cette propriété,*

alors

$f(x)$ *est équivalente sur l'axe réel à une fonction entière* $F(z)$ *du type exponentiel telle que*

6° $\overline{\lim\limits_{r\to\infty}}\, r^{-1} \log|F(-ir)| = h$, $\overline{\lim\limits_{r\to\infty}}\, r^{-1} \log|F(ir)| = h'$.

Ce théorème contient comme cas particulier un théorème de Paley et Wiener [3] et un autre de Plancherel et Pólya [4] qui ont démontré leurs résultats respectivement pour la classe EL_2 et la classe $EL_p (1 \leq p \leq 2)$ avec la notion usuelle de la transformée de Fourier. (On désigne par EL_p la classe des fonctions entières du type exponentiel qui appartiennent à la classe L_p sur l'axe réel). Notre théorème contient aussi un autre théorème de Plancherel et Pólya [5], valable pour une classe de fonctions plus générales que la classe $EL_p (1 \leq p \leq 2)$.

Signalons les corollaires suivants du théorème 1.

---

(2) *L'intégrale de Fourier et Questions qui s'y rattachent* Uppsala 1944, p. 49.

(3) *Fourier Transforms in the Complex Domain*, 1934, p. 12-13.

(4) *Commentarii Mathematici Helvetici*, **9**, 1936-1937, p. 224-248.

(5) *Loc. cit* (4), *voir* n° **19**.

COROLLAIRE 1. — *Si $f(z)$ est une fonction entière telle que*

$$\overline{\lim_{r\to\infty}}\, r^{-1} \log^{+} |f(r\, e^{i\theta})| = 0 \tag{1.2}$$

et $f(z) \in C(k)$ sur une droite pour k quelconque positif et fini, alors, $f(z)$ est un polynome de degré $[k-1]$ au plus.

En particulier, si $k<1$, $f(z)\equiv 0$.

Donc, comme cas spécial nous avons le résultat suivant :

COROLLAIRE 2. — *Une fonction entière $f(z)$ satisfaisant à la condition (1.2) ne peut appartenir à aucune classe $L_p(1\leqq p<\infty)$ ni à aucune classe $C'(k)$, $(0\leqq k<1)$ sur une droite, sans être identiquement nulle.*

2. Le théorème suivant présente une certaine analogie avec le théorème 1 pour le cas d'un couple de fonctions analytiques.

THÉORÈME 2. — *Soit $f_1(z)$ et $f_2(z)$ un couple de fonctions analytiques régulières respectivement pour $I(z)>0$ et $I(z)<0$ et telles que*

$$\begin{cases} |f_1(re^{i\theta})| < A(\theta_0)\left(r^{\alpha}+\dfrac{1}{r^{\beta}}\right) & (\theta_0<\theta<\pi-\theta_0), \\ |f_2(re^{i\theta})| < A(\theta_0)\left(r^{\alpha}+\dfrac{1}{r^{\beta}}\right) & (-\pi+\theta_0<\theta<-\theta_0), \end{cases} \tag{2.1}$$

pour tout θ_0 dans l'intervalle $0<\theta_0<\pi/2$, où

$$A(\theta_0)=\frac{A}{(\sin\theta_0)^{p}}, \qquad p\geqq\beta, \qquad \alpha,\ \beta\geqq 0.$$

Soit (g_1, g_2) la transformée de Fourier de (f_1, f_2). Si chacune des fonctions $g_1(z)$ et $g_2(z)$ constitue le prolongement analytique de l'autre à travers l'axe réel en dehors d'un intervalle fini, fermé, $[-h', h]$, cet intervalle étant le plus petit intervalle possédant cette propriété, alors, chacune des fonctions $f_1(z)$ et $f_2(z)$ doit être régulière dans le plan entier fini sauf peut-être à l'origine où chacune d'elles peut avoir un pôle d'ordre m au plus, m étant un nombre entier positif tel que $0\leqq\beta-m<1$.

En posant $F(z)=f_1(z)-f_2(z)$ on a

$$\overline{\lim_{r\to\infty}}\, r^{-1}\log|F(-ir)| = h, \qquad \overline{\lim_{r\to\infty}}\, r^{-1}\log|F(ir)| = h'.$$

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Les valeurs asymptotiques de quelques fonctions méromorphes dans le cercle-unité.* Note (*) de M. **ARTHUR-J. LOHWATER**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

On étend à certaines classes de fonctions méromorphes dans le cercle $|z|<1$ quelques propositions relatives aux valeurs limites radiales des fonctions holomorphes bornées.

(*) Séance du 22 juin 1953.

Soit $w = f(z)$ méromorphe dans $C : |z| < 1$, et soit A un arc de la circonférence $|z| = 1$ tel que $\lim_{r \to 1} |f(r e^{i\theta})| = 1$ presque partout sur A. R. Nevanlinna [1] a établi le résultat suivant : si $f(z)$ est bornée dans C, $|f(z)| < 1$, et si P est un point singulier de $f(z)$ sur A, l'ensemble asymptotique radial $f^*(e^{i\theta}) = \lim_{k \to 1} f(re^{i\theta})$ contient, dans chaque voisinage de A, un ensemble de mesure 2π appartenant à $|w| = 1$. W. Seidel [2] a amélioré ce résultat en prouvant que chaque point de $|w| < 1$ appartient à cet ensemble asymptotique. Nous allons montrer que quelques aspects de ces résultats peuvent s'étendre à des fonctions méromorphes. Dans ce qui suit, nous utiliserons la notation de M. Seidel.

Théorème 1. — *Soit $f(z)$ une fonction méromorphe qui n'a qu'un nombre fini de zéros et de pôles dans* C. *Soit* A *un arc de* $|z| = 1$ *sur lequel* $\lim_{r \to 1} |f(r e^{i\theta})| = 1$ *presque partout. Pour que $f(z)$ soit prolongeable analytiquement à travers* A *au moyen du principe de la symétrie, il faut et il suffit que $f(z)$ n'admette ni zéro ni ∞ comme valeur asymptotique sur* A.

Évidemment la fermeture de l'ensemble des points ζ de A tels que zéro ou ∞ appartient à l'ensemble asymptotique $\Gamma(\zeta)$ est contenue dans l'ensemble des singularités de $f(z)$ sur A. Réciproquement, nous montrons que dans chaque voisinage d'une singularité P sur A il se trouve au moins un point ζ de A tel que zéro ou ∞ appartient à $\Gamma(\zeta)$. Choisissons le cercle $V = V(P, \delta) : |z - P| < \delta$, $\delta > 0$ étant assez petit pour que $|z - P| = \delta$ coupe A en deux points et que $\overline{V} \cap C$ ne contienne point de zéros ni de pôles de $f(z)$. Soit $\rho > 0$ un nombre fixe et inférieur à 1. Nous considérons les ensembles ouverts

$$(1) \qquad \begin{cases} O_\rho = V(P, \delta) \cap \{z \,|\, |z| < 1 ; |f(z)| < \rho\}, \\ Q_\rho = V(P, \delta) \cap \left\{z \,\middle|\, |z| < 1 : |f(z)| > \dfrac{1}{\rho}\right\}. \end{cases}$$

Il résulte d'un théorème de Carathéodory [3] qu'un au moins des ensembles (1) est non vide, P étant un point singulier ; nous supposons $O_\rho \neq \emptyset$. Il est facile de voir que chaque composante connexe de O_ρ est simplement connexe et qu'il existe une composante G_k de O_ρ telle que $E_k = \overline{G}_k \cap A \neq \emptyset$. Nous supposons dans ce qui suit que $E_k \neq \emptyset$. Une modification facile d'une méthode de l'auteur [4] donne les lemmes suivants :

Lemme 1. — *La frontière* Fr G_k *de* G_k *est localement connexe.*

Lemme 2. — $\text{Mes}(E_k) = 0$.

Soit $0 < \rho_1 < \rho_2 < 1$, et soit $G(\rho_1)$ une composante de O_{ρ_1} telle que $\overline{G(\rho_1)} \cap A \neq \emptyset$. Soit G la composante de O_{ρ_2} qui contient $G(\rho_1)$. Soit $z = \psi(w)$

---

(1) *Ann. Acad. Sci. Fennicæ*, (A), 32, 1929, n° 7, p. 1-75.

(2) *Trans. Amer. Math. Soc.*, 36, 1934, p. 201-226.

(3) *Comm. Math. Helv.*, 19, 1946-1947, p. 263-278.

(4) *Duke Math. J.*, 19, 1952, p. 243-252.

une fonction univalente qui représente conformément le cercle $|w|<1$ sur G. Parce que $\text{mes}(\overline{G}\cap A)=0$, il résulte du théorème de Löwner-Montel-Ostrowski (5) que $\text{mes}(E_w)=0$, E_w désignant l'image inverse sur $|w|=1$ de $\overline{G}\cap A$. La fonction $F(w)=f(\psi(w))/\rho_2$ est bornée dans $|w|<1$: $|F(w)|<1$, $F(w)\neq 0$, et $\lim\limits_{|w|\to 1}|F(w)|=1$ presque partout sur un arc A′ de $|w|=1$. L'arc A′ contient un point singulier P′ de $F(w)$; P′ est l'image de P. Il résulte d'un théorème de M. Seidel qu'il existe au moins un rayon $\arg w = s_0$ tel que $F^*(e^{is_0})=0$. La fonction $\psi(w)$ transforme ce rayon en un chemin L de G aboutissant en un point q de E_k. Comme z tend vers q sur L, $f(z)$ tend vers zéro. Si Q_ρ est non vide, il existe un arc L′ de G sur lequel $f(z)$ tend vers ∞.

Théorème 2. — *Soit $w=f(z)$ méromorphe dans $|z|<1$, et soit $T(r)=O(1)$. Si $\lim\limits_{r\to 1}|f(re^{i\theta})|=1$ presque partout sur* A, *et si* P *est une singularité de $f(z)$ sur* A, *chaque valeur exceptionnelle de module* 1 *est une valeur asymptotique dans chaque voisinage de* P.

Supposons que $\zeta=e^{i\lambda}$ soit une valeur exceptionelle proche de P; la fonction $\Phi(z)=\exp\{[f(z)+\zeta]/[f(z)-\zeta]\}$ est alors holomorphe sans zéros dans $V(P,\delta)\cap C$ pour $\delta>0$ assez petit, et il résulte du théorème de Riesz-Nevanlinna que $\lim\limits_{r\to 1}|\Phi(re^{i\theta})|=1$ presque partout sur un sous-arc B de A. On peut démontrer que P est un point singulier de $\Phi(z)$. Il résulte du théorème 1 que $\Phi(z)$ admet 0 ou ∞ comme valeur asymptotique sur B, et *a fortiori* que $f(z)$ admet ζ comme valeur asymptotique sur B, quel que soit δ. Le théorème est donc démontré.

Nous remarquons que la condition $T(r)=O(1)$ peut se remplacer par d'autres conditions qui assurent que $\lim\limits_{r\to 1}|\Phi(re^{i\theta})|=1$ presque partout sur A. Par exemple, dans le cas où $\lim\limits_{r\to 1}f(re^{i\theta})$ existe avec module 1 presque partout sur A, un théorème de Privalov (6) remplacerait celui de Riesz-Nevanlinna.

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Lois des grands nombres pour des éléments aléatoires prenant leurs valeurs dans un espace de Banach.* Note de M. **Robert Fortet** et Mlle **Édith Mourier**, présentée par M. Émile Borel.

La présente Note complète des résultats indiqués dans de précédentes Notes qui seront rappelées ci-dessous, et concernant les éléments aléatoires prenant leurs valeurs dans un espace $\mathfrak{X}$ de Banach et *séparable*.

1. Supposons $\mathfrak{X}$ uniformément convexe; en reprenant des définitions et des

(5) A. Ostrowski, *Prace Math. Fiz.*, 44, 1937, p. 371-471.

(6) J. Privalov, *L'intégrale de Cauchy* (en russe), 1918; *voir* aussi Lusin et Privalov, *Ann. Éc. Norm. Sup.*, 42, 1925, p. 143-191.

propriétés que nous avons établies ailleurs [1], rappelons que $\mathfrak{X}$ est *à norme uniformément régulière* s'il existe une fonction positive $\omega(h)$ définie pour $h > 0$, tendant vers zéro si $h \to +0$, telle que

$$\|x+y\| \leq 1 + \|y\|\omega(\|y\|),$$

quels que soient $x, y \in \mathfrak{X}$, pourvu que $\|x\| = 1$ et que x soit *normal* à y, il existe alors une *application canonique* $x^\star = \varphi(x)$ de $\mathfrak{X}$ sur $\mathfrak{X}^\star$, dual de $\mathfrak{X}$, biunivoque et bicontinue, telle que : 1° $< \varphi(x), y > = 0$ [2] est la condition nécessaire et suffisante pour que x soit normal à y; 2° $< \varphi(x), x > = \|x\|^2$. On peut étudier la continuité de l'application canonique $x^\star = \varphi(x)$ et établir, entre autres, le résultat suivant :

Appelons espaces $\mathfrak{T}$ les espaces $\mathfrak{X}$ (uniformément convexes à norme uniformément régulière) pour lesquels il existe une constante Ω telle que

$$\omega(h) \leq \Omega h.$$

Les espaces de Hilbert, les espaces L_α pour $\alpha \geq 2$ sont des espaces $\mathfrak{T}$. On a :

THÉORÈME I. — *Si $\mathfrak{X}$ est un espace $\mathfrak{T}$, il existe une constante* A *telle que*

$$\|\varphi(x) - \varphi(y)\| \leq A\|x-y\|$$

quels que soient $x, y \in \mathfrak{X}$.

2. Soit $X_1, X_2, \ldots, X_J, \ldots$ une suite indéfinie d'éléments aléatoires prenant leurs valeurs dans $\mathfrak{X}$, supposé pour l'instant simplement de Banach séparable, mutuellement indépendants, de même loi de probabilité, avec $E(X_J) = \theta$ et $E(\|X_J\|^\alpha) < +\infty$, $\alpha > 1$. On a, en posant

$$B_n^{(\alpha)} = E\left[\left\|\frac{X_1 + X_2 + \ldots + X_n}{n}\right\|^\alpha\right],$$

THÉORÈME II. — *Si $\mathfrak{X}^\star$ est séparable et si $\alpha \geq 2$, il existe une constante ρ, dépendant des X_J, telle que, quel que soit n*

$$B_n^{(\alpha)} \geq \rho n^{-\frac{\alpha}{2}}.$$

THÉORÈME III. — *Si $\mathfrak{X}$ est un espace $\mathfrak{T}$, il existe une constante* A *ne dépendant que de $\mathfrak{X}$ telle que, quel que soit n*

$$B_n^{(2)} \leq AE(\|X_J\|^2)n^{-1}.$$

Supprimons l'hypothèse que les X_J sont de même loi de probabilité, mais supposons qu'il existe une constante M telle que, quel que soit J

$$E(\|X_J\|^2) \leq M < +\infty;$$

alors

THÉORÈME IV. — *Si $\mathfrak{X}$ est un espace $\mathfrak{T}$:* 1° *il existe une constante* A *ne dépen-*

---

[1] R. FORTET, *Bull. Soc. Math.*, 69, 1941.

[2] Le symbole $< x^\star, x >$ désigne le nombre obtenu en appliquant à $x \in \mathfrak{X}$ la fonctionnelle linéaire continue $x^\star \in \mathfrak{X}^\star$. θ est l'élément nul de $\mathfrak{X}$.

dant que de $\mathfrak{X}$ telle que, quel que soit n

$$B_n^{(2)} \leqq AM n^{-1};$$

de sorte que $(1/n)(X_1+X_2+\ldots+X_n)$ *tend, lorsque* $n \to +\infty$, *vers* θ *en moyenne d'ordre* 2; 2° *presque sûrement* $(1/n)(X_1+X_2+\ldots X_n)$ *tend fortement vers* θ (³).

3. Nous allons maintenant considérer des éléments aléatoires laplaciens (⁴).

a. Les théorèmes III et IV d'une précédente Note (⁴) qui supposent que $\mathfrak{X}$ est un espace de Hilbert s'étendent au cas où $\mathfrak{X}$ est seulement un espace $\mathfrak{L}$.

b. Dans ce qui suit on suppose que $\mathfrak{X}$ est un espace de Hilbert, soit Y un élément aléatoire laplacien, d'espérance mathématique θ, et de caractéristique

$$\varphi(x^*) = \exp.\left[-\frac{1}{2}E(< x^*, Y >^2)\right].$$

$E(< x^*, Y >^2)$ peut être considéré comme une « forme quadratique » dans $\mathfrak{X}^*$; elle est complètement continue et possède un « déterminant de Fredholm » $D(\lambda)$.

Théorème V. — *La caractéristique* $\varphi(v)$ *de la variable aléatoire* $\|Y\|^2$ *est*

$$\varphi(v) = D(2iv)^{-\frac{1}{2}}.$$

Soit $X_1, X_2, \ldots, X_J, \ldots$ une suite d'éléments aléatoires, mutuellement indépendants et de même loi de probabilité, avec $E(X_J) = \theta$, $E(\|X_J\|^2 < +\infty$; lorsque $n \to +\infty$, la caractéristique de $Y_n = (1/n)(X_1+X_2+\ldots+X_n)$ tend vers celle d'un élément aléatoire laplacien $Y^{(4)}$; on a :

Théorème VI. — *Soit $f(x)$ une fonction numérique réelle de $x \in \mathfrak{X}$, uniformément continue, avec la topologie forte dans $\mathfrak{X}$, dans toute sphère finie de $\mathfrak{X}$; lorsque $n \to +\infty$, la fonction de répartition de $f(Y_n)$ tend vers celle de $f(Y)$.*

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Application du produit de composition aux fonctions caractéristiques. Démonstration d'un théorème de M. Khintchine.* Note de M. **Maurice Girault**, présentée par M. Émile Borel.

En appliquant le produit de composition à deux fonctions caractéristiques (f. c.) on obtient une f. c. généralisée (nous l'appellerons pseudo-fonction caractéristique : p. f. c.) qui correspond au produit des répartitions (exactement produit des densités ou produit des masses finies).

1. *Lois absolument continues.* — On envisage ici des lois de distribution admettant partout une densité $f(x)$.

(³) Par erreur nous avons dans *Comptes rendus*, **234**, 1952, p. 699 déjà énoncé le théorème IV sous des hypothèses différentes : seul l'énoncé ci-dessus doit être considéré comme valable.

(⁴) *Comptes rendus*, **236**, 1953, p. 375.

Théorème. — *Soient les lois de densités $f_1(x)$ et $f_2(x)$; $\varphi_1(t)$ et $\varphi_2(t)$ les f. c. correspondantes et*

(1) $$\varphi_3(t)=\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty}\varphi_1(t+\theta)\,\bar{\varphi}_2(\theta)\,d\theta.$$

φ_3 est la p. f. c. qui correspond à la « densité » $f_3(x)=f_1(x)f_2(x)$. En effet

$$f_3(x)=\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty}e^{-itx}\varphi_3(t)\,dt=\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty}e^{-itx}\frac{dt}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty}\varphi_1(t+\theta)\,\bar{\varphi}_2(\theta)\,d\theta$$
$$=\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty}e^{-i(t+\theta)x}\varphi_1(t+\theta)\,dt\,\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty}e^{i\theta x}\bar{\varphi}_2(\theta)\,d\theta$$
$$=f_1(x)f_2(x).$$

Conséquence. — *La condition nécessaire et suffisante pour qu'une fonction $\varphi(t)$ soit f. c. d'une loi absolument continue est qu'on puisse mettre $\varphi(t)$ sous la forme*

(2) $$\varphi(t)=\int_{-\infty}^{+\infty}g(t+\theta)\,\bar{g}(\theta)\,d\theta$$

où $g(t)$ est une fonction complexe de la variable réelle t avec $\int_{-\infty}^{+\infty}|g(t)|^2\,dt=1$.

Cet énoncé se déduit facilement du théorème précédent : Si à $f(x)$ correspond la f. c. $\varphi(t)$; à $\sqrt{f(x)}$ il correspond la p. f. c. $h(t)$ et $g(t)=h(t)/\sqrt{2\pi}$ et φ réalise la relation (2).

Réciproquement soit $g(t)$ répondant aux conditions de l'énoncé et soit $h(t)=\sqrt{2\pi}\,g(t)$:

$$a(x)=\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty}e^{-itx}h(t)\,dt=\sqrt{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty}e^{-itx}g(t)\,dt$$

a un sens, et

$$\varphi(t)=\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty}h(t+\theta)\bar{h}(\theta)\,d\theta=\int_{-\infty}^{+\infty}g(t+\theta)\bar{g}(\theta)\,d\theta$$

φ est la p. f. c. correspondant à la densité $a^2(x)$, densité toujours positive et de plus $\varphi(0)=1$ donc $\varphi(t)$ est bien f. c.

Remarque. — Une loi quelconque peut toujours être définie comme limite d'une famille de lois du type précédent et par suite *toute fonction caractéristique d'une loi quelconque est limite d'une manière uniforme* dans tout intervalle fini d'expressions du type (2). C'est l'énoncé classique du théorème de M. Khintchine.

2. *Lois absolument discontinues.* — Théorème. — *Soient deux lois définies par les probabilités finies $p_1(x)$ et $p_2(x)$ et admettant $\varphi_1(t)$ et $\varphi_2(t)$ pour f. c.* l'expression

(4) $$\varphi_3(t)=\lim_{T\to\infty}\frac{1}{2T}\int_{-T}^{+T}\varphi_1(t+\theta)\,\bar{\varphi}_2(\theta)\,d\theta$$

est la p. f. c. qui correspond à la loi de répartition $p_3(x)=p_1(x)\,p_2(x)$.

On calcule comme dans le premier cas

$$p_3(x) = \lim_{T_1 \to \infty} \frac{1}{2T_1} \int_{-T_1}^{+T_1} e^{-itx} \varphi_3(t)\, dt$$

et l'on trouve facilement $p_3(x) = p_1(x)\, p_2(x)$.

Conséquence. — La condition nécessaire et suffisante pour qu'une fonction $\varphi(t)$ soit f. c. d'une loi absolument discontinue est que

(5) $$\varphi(t) = \lim_{T \to \infty} \frac{1}{2T} \int_{-T}^{+T} h(t+\theta)\, \bar{h}(\theta)\, d\theta \quad \text{avec} \quad \varphi(0) = 1$$

Si la loi de probabilité $p(x)$ a pour f. c. $\varphi(t)$ on envisage la « répartition » $\sqrt{p(x)} = c(x)$ qui a pour p. f. c. $h(t)$ et l'on obtient comme plus haut le résultat annoncé.

Remarque. — Les deux conditions (2) et (5) peuvent s'écrire sous la même forme

$$\varphi_{(t)} = \lim_{T \to \infty} \frac{\int_{-T}^{+T} g_{(t+\theta)}\, \bar{g}_{(\theta)}\, d\theta}{\int_{-T}^{+T} |g_{(\theta)}|^2\, d\theta}$$

où $g(t)$ est proportionnel à la p. f. c. correspondant dans le premier cas à la « densité » $\sqrt{f(x)}$ et ici à la « répartition » $\sqrt{p(x)}$. Dans le premier cas chaque intégrale a un sens; ici chacune est définie.

On peut également associer ces deux types de lois. En particulier si φ_1 est f. c. de loi discontinue $p(x)$ et φ_2 de loi continue $f(x)$; $\varphi_3(t)$ définie par la relation (1) est la p. f. c. d'une répartition discontinue de masses $p_3(x) = f(x)p(x)$. On peut donc avec la formule dans sa forme (1) associer une loi continue à une loi mixte.

Ajoutons enfin que le procédé peut être appliqué en remplaçant une véritable loi continue par une fonction positive finie quelconque. Par exemple pour trouver l'effet produit sur la f. c. par un « cut off » de la répartition, on envisagera la pseudo répartition de densité $+1$ entre $-l$ et $+l$ et de densité nulle en dehors de cet intervalle.

RELATIVITÉ. — *Le problème de Cauchy pour un fluide parfait thermodynamique.* Note (*) de M. **Pham-Man-Quan**, présentée par M. Joseph Pérès.

Étude du problème de Cauchy attaché, en relativité générale, aux équations d'un fluide parfait thermodynamique, telles qu'elles ont été énoncées dans une Note antérieure. Raccordement avec un champ gravitationnel extérieur.

(*) Séance du 29 juin 1953.

1. Étant donné, dans la variété espace-temps de la relativité générale, un domaine occupé par un fluide parfait thermodynamique, on se propose d'étudier la structure des équations fondamentales au moyen de la solution du problème de Cauchy (1). Les notations sont celles de notre Note antérieure (2). Le champ de gravitation est supposé satisfaire aux équations d'Einstein

$$S_{\alpha\beta} \equiv R_{\alpha\beta} - \frac{1}{2} g_{\alpha\beta} R = \chi T_{\alpha\beta},$$

où le tenseur d'impulsion-énergie correspond à un fluide parfait thermodynamique

$$T_{\alpha\beta} = (\rho + p)\, u_\alpha u_\beta - p g_{\alpha\beta} - (u_\alpha q_\beta + u_\beta q_\alpha),$$

avec

$$q^\alpha = -k\partial_\rho \theta (g^{\rho\alpha} - u^\rho u^\alpha); \qquad \nabla_\alpha q^\alpha = C\rho u^\alpha \partial_\alpha \theta$$

et l'équation d'état $\rho = \varphi(p, \theta)$. On posera dans la suite $Z = u^\rho \partial_\rho \theta$, $\partial^\lambda \theta = g^{\lambda\rho}\partial_\rho \theta$. Étant donné sur une hypersurface S :

a. le champ de gravitation par les $g_{\alpha\beta}$ et leurs dérivées $\partial_\lambda g_{\alpha\beta}$;

b. le champ des températures par θ et $\partial_\lambda \theta$.

On se propose de déterminer $(g_{\alpha\beta}, \theta)$ au voisinage de S. Il suffit d'étudier la possibilité de calculer sur S les valeurs des quantités introduites et de leurs dérivées successives. L'hypersurface S étant définie localement par $x^0 = 0$, les équations d'Einstein sont équivalentes pour $g^{00} \neq 0$ à l'ensemble des deux systèmes

$$(1) \qquad R_{ij} = \chi\left[(\rho + p)\, u_i u_j - \frac{1}{2}(\rho - p)\, g_{ij} - (u_i q_j + u_j q_i)\right] \qquad (i, j = 1, 2, 3),$$

$$(2) \qquad S^0_\lambda = \chi[(\rho + p)\, u^0 u_\lambda - p g^0_\lambda - (u^0 q_\lambda + q^0 u_\lambda)],$$

où les S^0_λ ont des valeurs connues sur S.

2. Supposant p provisoirement connue, on se propose d'abord d'évaluer en fonction de p les inconnues u^0 et Z qui peuvent s'exprimer à l'aide de la nouvelle inconnue

$$V^0 = (\rho + p - 2kZ)\, u^0 + k\partial^0\theta.$$

ou d'une inconnue équivalente. On a en effet les équations

$$\chi(V^0 + k\partial^0\theta)\, u^0 = S^{00} + \chi p g^{00} \equiv P^{00}(p),$$
$$\chi(V^0 Z + k\Delta_1 \theta\, u^0) = (S^{0\lambda} + \chi p g^{0\lambda})\, \partial_\lambda \theta \equiv Q^0(p),$$

qui déterminent linéairement u^0 et Z à partir de V^0. Or on peut déterminer V^0 ou $W^0 = V^0 + k\partial^0\theta$ en fonction de p, en exprimant à partir de (2), le caractère unitaire de $\vec{u}$; il vient :

$$(W^0)^4 - 2k\,\partial^0\theta (W^0)^3 + [k^2(\partial^0\theta)^2 - (R^0)^2](W^0)^2 + 2kP^{00}Q^0W^0 - k^2\Delta_1\theta(P^{00})^2 = 0,$$

(1) LICHNEROWICZ, *Cours du Collège de France*, 1952-1953, chap. II (ronéotypé).

(2) PHAM-MAN-QUAN, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 2299.

où $\chi^2(R^0)^2$ est le carré du vecteur d'espace $(S^0_\lambda + \chi p g^0_\lambda)$. Connaissant $W^0(p)$, on détermine sur S la valeur de p à l'aide de l'équation d'état, puis les valeurs de ρ, u_λ et des $\partial_{00} g_{ij}$ [système (1)].

3. La détermination des valeurs sur S de $\partial_0 u^\lambda$, $\partial_0 p$, $\partial_{00}\theta$ s'effectue à l'aide des conditions de conservation et de l'équation de conduction thermique. Pour $V^0 \neq 0$ les $\partial_0 u^i$ sont immédiatement connues quand les autres inconnues ont été évaluées. Introduisant encore l'inconnue auxiliaire Z, on déduit des équations signalées les quatre équations suivantes :

$$Z\,\partial_0 u^0 - g^{00}\,\partial_{00}\theta + u^0\,\partial_0 Z = (\text{Q. c.}).$$

$$u^0\,\frac{\partial\varphi}{\partial p}\,\partial_0 p + (\rho + p)\,\partial_0 u^0 + k(u^0)^2\,\partial_{00}\theta - k u^0\,\partial_0 Z = (\text{Q. c.}),$$

$$[g^{00} - (u^0)^2]\,\partial_0 p - W^0\,\partial_0 u^0 + k(u^0)^3\,\partial_{00}\theta - k(u^0)^2\,\partial_0 Z = (\text{Q. c.}),$$

$$(\partial^0\theta - Z u^0)\,\partial_0 p - k(\Delta_1\theta - Z^2)\,\partial_0 u^0 + (\rho + p - kZ)(u^0)^2\,\partial_{00}\theta - V^0\,\partial_0 Z = (\text{Q. c.}),$$

linéaires par rapport aux inconnues, où (Q. c.) désigne des quantités à valeurs connues sur S. Le calcul peut être ensuite poursuivi par des dérivations successives. Ainsi, sauf pour des variétés exceptionnelles, le problème de Cauchy posé admet une solution (au moins sous des données analytiques), ce qui contribue à justifier les équations adoptées.

4. Le raccordement du champ d'un fluide parfait thermodynamique avec un champ extérieur doit s'effectuer le long d'une hypersurface S sur laquelle $\theta = \text{const.}$, $\partial^0\theta = 0$. On voit immédiatement que S doit être engendrée par des lignes de courant et que, sur S, $p = 0$.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Comparaison, pour un contact imparfait entre deux métaux, de la conductivité par effet tunnel et par effet thermoélectronique.* Note (*) de M. **Nicolas Nifontoff**, présentée par M. Louis de Broglie.

L'auteur compare à 300°K la conductivité électronique par effet tunnel et par effet thermoélectrique à travers une barrière de potentiel séparant deux métaux identiques.

J'ai donné (1) l'expression du courant électrique par *effet tunnel* à travers une barrière de potentiel séparant deux métaux identiques portés à des potentiels différents. On sait que les électrons peuvent également passer « au-dessus de la barrière » par *effet thermoélectronique*. Nous pouvons alors écrire avec Frenkel (2) [pour les notations *voir* (1) et (3)] :

(*) Séance du 15 juin 1953.

(1) N. Nifontoff, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 2486.

(2) *J. Phys. (U. S. S. R.)*, 9, 1945, p. 489.

(3) N. Nifontoff, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1538.

pour F faible :

$$I = AT^2 e^{-\frac{\chi}{kT}} e^{\frac{e^2}{lkT}} 2 \operatorname{sh} \frac{V}{2kT};$$

pour F moyen :

$$I = AT^2 e^{-\frac{\chi}{kT}} e^{\frac{e^2 l}{(l^2-y^2)kT}} 2 \operatorname{sh} \frac{(l-y)F}{2kT};$$

pour F fort :

$$I = AT^2 e^{-\frac{\chi}{kT}} e^{\frac{e\sqrt{F}}{kT}},$$

avec

$$A = \frac{4\pi m e k^2}{h^3} = 120\,\text{A/cm}^2 \qquad (y = l - 2x_0).$$

Pour comparer les deux effets j'ai tracé, pour chacun d'eux (*fig.* 1) un réseau de courbes $\log I = f(\log V)$ en prenant $\mu = 5{,}5$ eV (argent), $T = 300^\circ K$. J'ai négligé les phénomènes d'échauffement qui pour de fortes intensités peuvent modifier les propriétés du contact.

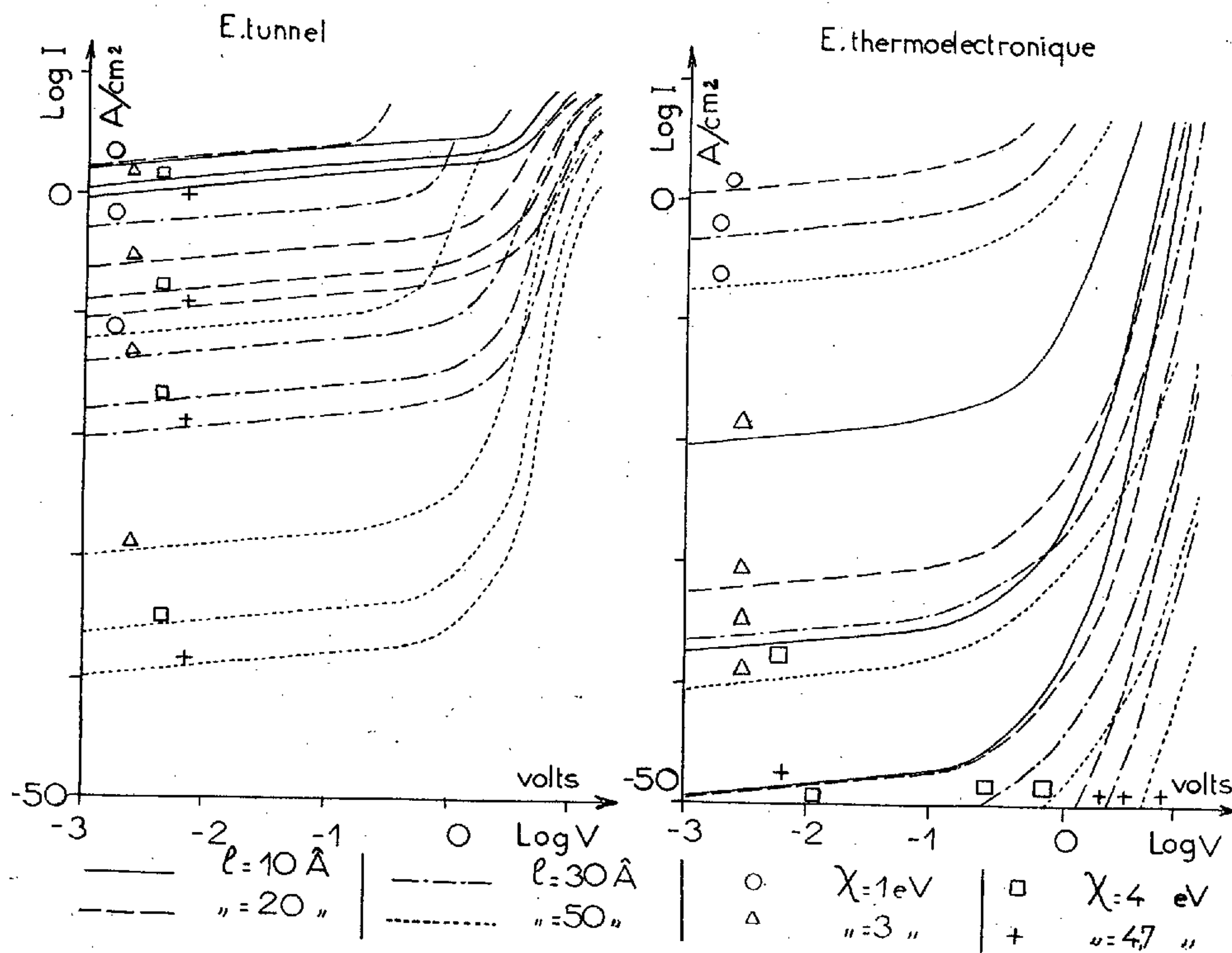


Fig. 1.

Dans les deux réseaux les courbes présentent pour des V faibles une partie rectiligne de pente 1 pour laquelle la loi d'Ohm est vérifiée, du moins à la précision des calculs et du graphique. La valeur de V pour laquelle ces écarts commencent à être sensibles ne dépend que de kT pour l'effet thermoélectrique;

pour l'effet tunnel, elle varie au contraire avec χ et l. La résistance R_0 du contact relative à la région ohmique s'écrit :

effet tunnel :

$$R_0 = \frac{U_0^2}{1300\, l \mu \xi_0^{\frac{1}{2}} \left[\frac{4\xi_0}{l^2} + 1,33.10^8 T^2 \right]} e^{1,03.10^8 l \xi_0^{\frac{1}{2}}};$$

effet thermoélectrique :

$$R_0 = \frac{1}{1,4.10^6 T} e^{\frac{\xi_0}{8,6.10^{-5} T}},$$

U_0 et ξ_0 étant en électrons-volts les valeurs de U et de ξ pour $V = 0$; l étant en centimètres. La comparaison des deux valeurs de R_0 ci-dessus permet de

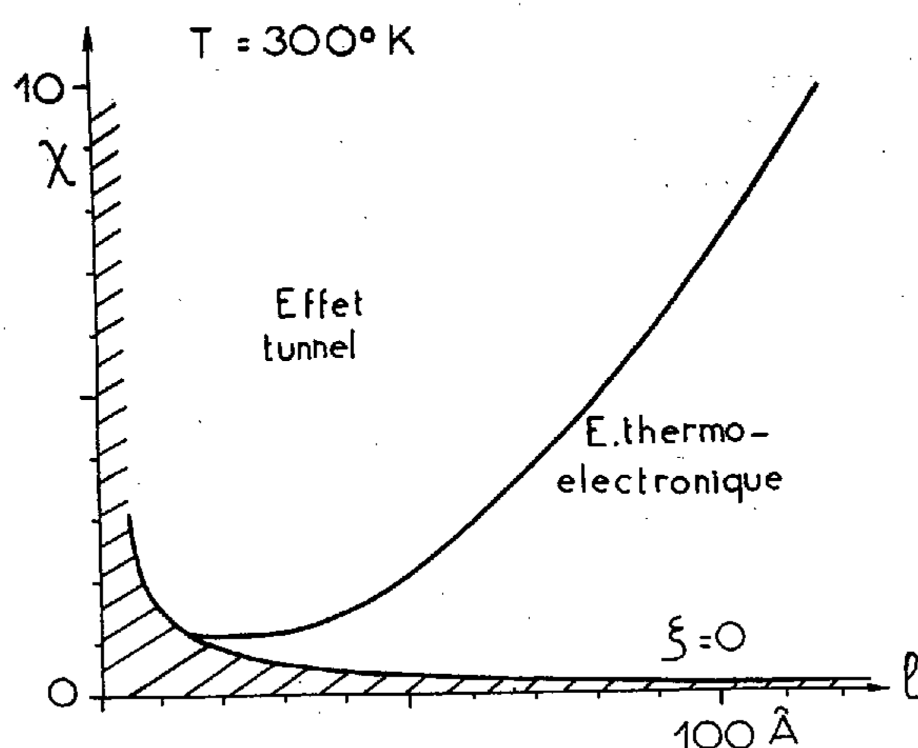


Fig. 2.

déterminer les domaines de prépondérance de chacun des deux effets, comme l'indique la figure 2 relative à T 300° K. Si T décroît le domaine de l'effet tunnel s'étend rapidement vers la droite.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *La diffusion π-nucléon et la réaction : nucléon (π, 2π) nucléon.* Note (*) de M. **Bernard d'Espagnat**, présentée par M. Louis de Broglie.

La méthode non covariante proposée par Dyson pour l'étude de la diffusion élastique π-nucléon est étendue à l'étude de la réaction $\pi^+ + P \rightarrow N + \pi^+ + \pi^+$ au voisinage du seuil. L'élément de matrice G de Goldberger est calculé.

La seule approximation de Dyson, consiste, comme on sait ([1]), à ne conserver, parmi les états intermédiaires, que ceux contenant $1\pi 1\mathbf{N}$; $0\pi 1\mathbf{N}$;

(*) Séance du 29 juin 1953.

([1]) *Proceedings of the* 3d *Rochester Conf.* (Interscience Publ. 1953.)

$2\pi 1\mathbf{N}$; $0\pi 3\mathbf{N}$; $2\pi 3\mathbf{N}$ (**N**, nucléon). Utilisant le formalisme, et les notations, de Lippman et Schwinger (²) et de Goldberger (³) on obtient alors aisément

$$(1)\qquad G^{I}(\vec{k}_f;\vec{k}_i)=B^{I}(\vec{k}_f;\vec{k}_i)+P\sum_{\vec{k}\sigma}B^{I}(\vec{k}_f;\vec{k})(E_{\vec{k}}+\varepsilon_{\vec{k}}-E)^{-1}G^{I}(\vec{k};\vec{k}_i),$$

$$(2)\quad G_{++}(\vec{k}_1,\vec{k}_2;\vec{k}_i)=H'(\vec{k}_1,\vec{k}_2;\vec{k}_1)(E_{\vec{k}_1}+\varepsilon_{\vec{k}_1}-E)^{-1}G^{\frac{3}{2}}(\vec{k}_1;\vec{k}_i)+\text{sym. en 1 et 2}+\ldots.$$

Dans (1) B est l'élément de matrice de diffusion calculé à l'ordre le plus bas et sans que soit imposée la conservation de l'énergie, $\vec{k}_f$, $\vec{k}$, $\vec{k}_i$ les moments du π dans différents états de type $1\pi 1\mathbf{N}$. L'indice I (égal à 3/2 ou 1/2) signifie que la séparation entre les valeurs 1/2 et 3/2 du spin isotopique a été effectuée. On sait que $B^{3/2}$ correspond alors de façon univoque à la diffusion π^+, P, c'est-à-dire aux seuls diagrammes des types (*c*) (*d*) (*fig.* 1). Au contraire $B^{1/2}$ correspond à un mélange des diagrammes (*a*), (*b*), (*c*) et (*d*). Dans (2) $G_{++}(\vec{k}_1,\vec{k}_2;\vec{k}_i)$ est le G correspondant (³) au passage d'un état $\pi^+ + P$ à un état $\pi^+ + \pi^+ + N$, $H'(\vec{k}_1,\vec{k}_2;\vec{k}_i)$ l'élément de matrice du premier ordre en g correspondant à une telle transition (*fig.* 2).

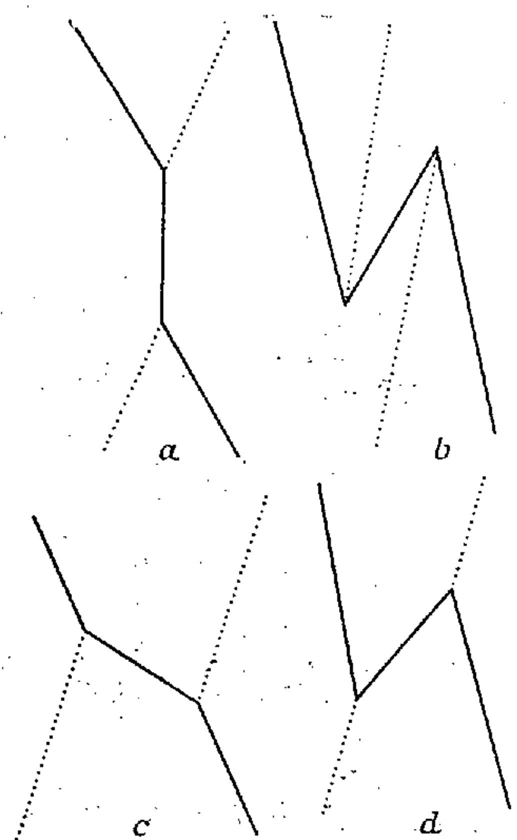
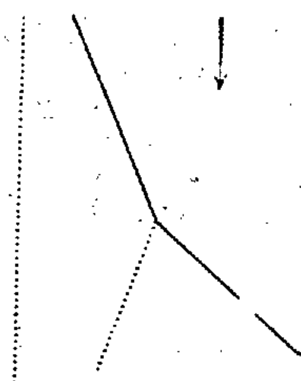


Fig. 1.


Fig. 2.

Interprétée graphiquement (1) signifie que $G^{3/2}$ est, par suite de l'approximation faite, représenté par une simple itération de diagrammes (*c*) ou (*d*). (2) signifie de même que $G_{++}(\vec{k}_1,\vec{k}_2;\vec{k}_i)$ est représenté par une itération semblable *suivie* du schéma (*fig.* 2). On se rendra compte aisément sur de tels

(²) B. Lippman et J. Schwinger, *Phys. Rev.*, 79, 1950, p. 469.
(³) M. Goldberger, *Phys. Rev.*, 84, 1951, p. 929.

diagrammes que, *aussi bien dans le cas de la diffusion élastique que dans le cas de la création*, l'approximation de Dyson impose de négliger une grande quantité de termes qui, *a priori*, semblent du même ordre de grandeur que ceux que l'on conserve. Comme néanmoins la méthode, appliquée par Dyson à la diffusion élastique, conduit à d'assez bons résultats, il ne semble pas sans intérêt de l'appliquer à la diffusion avec création, c'est-à-dire d'étudier les conséquences de la formule (2).

Pour résoudre (1) le plus simple est de développer [4] :

$$(3)\qquad B^{I}(\vec{k}_f;\vec{k})=\sum_{l}\sum_{J=l-\frac{1}{2}}^{l+\frac{1}{2}} B^{I}_{lJ}(k_f;k)\sum_{M}\mathcal{Y}^{M}_{Jl\frac{1}{2}}\left(\frac{\vec{k}_f}{k_f},s_{fz}\right)\mathcal{Y}^{M*}_{Jl\frac{1}{2}}\left(\frac{\vec{k}}{k},s_z\right).$$

Ceci permet, si l'on pose un développement de la même forme pour $G^{I}(\vec{k}_f;\vec{k})$, d'effectuer facilement la sommation sur les angles et le spin de l'état intermédiaire et d'obtenir une équation intégrale à une variable pour chaque coefficient $G^{I}_{lJ}(k_f;k_i)$ (équations de Dyson)

$$(4)\qquad G^{I}_{lJ}(k_f;k_i)=B^{I}_{lJ}(k_f;k_i)+(2\pi\hbar)^{-3}V.\times P\int_{0}^{\infty}k^2\,dk\,B^{I}_{lJ}(k_f;k)(E_k+\varepsilon_k-E)^{-1}G^{I}_{lJ}(k;k_i).$$

La même méthode peut servir à calculer (2) : on montre aisément que, au voisinage du seuil $\left(\vec{k}_1;\vec{k}_2\ll Mc\right)$:

$$(5)\qquad H'\left(\vec{k}_1,\vec{k}_2;\vec{k}_1\right)=-2\pi i g\hbar V^{-\frac{1}{2}}M^{-1}\varepsilon_{k_2}^{-\frac{1}{2}}k_2\sum_{M}\mathcal{Y}^{M}_{\frac{1}{2}1\frac{1}{2}}\left(\frac{\vec{k}_2}{k_2},s_{fz}\right)\mathcal{Y}^{M*}_{\frac{1}{2}0\frac{1}{2}}\left(\frac{\vec{k}_1}{k_1},s'_z\right).$$

Comme d'autre part tous les $G_{lJ}(k_1;k_i)$ tendent vers zéro avec k_1 sauf pour $l=0$, (2) peut s'écrire pour une transition réelle (après sommation sur s'_z)

$$(6)\qquad G\left(\vec{k}_1,\vec{k}_2;\vec{k}_i\right)=ig\hbar V^{-\frac{1}{2}}(2M)^{-1}(E_{k_1}+E_{k_2}-E)^{-1}\varepsilon_{k_2}^{-\frac{1}{2}}k_2G^{\frac{3}{2}}_{0\frac{1}{2}}(k_1;k_i)\times\sum_{M}\mathcal{Y}^{M}_{\frac{1}{2}1\frac{1}{2}}\left(\frac{\vec{k}_2}{k_2},s_{fz}\right)\mathcal{Y}^{M*}_{\frac{1}{2}0\frac{1}{2}}\left(\frac{\vec{k}_i}{k_i},s_{iz}\right)+\text{sym.}$$

(6) est déjà sous la forme qui rend aisée la résolution de l'*équation de Heitler* [2], [3] et par suite le calcul des sections efficaces.

---

[4] Les $\mathcal{Y}$ sont donnés par les formules habituelles, les fonctions propres ν_+, ν_- de σ_z y étant remplacées par les coefficients du développement en ν_+, ν_- de la fonction d'onde de spin du nucléon.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Les transformations de Lorentz ne forment pas, en général, un « groupe ». Signification physique de cette propriété.* Note (*) de M. **André Metz**, transmise par M. Jean Becquerel.

La composition de deux ou plusieurs transformations de Lorentz ne donne pas, en général, une transformation de Lorentz. Elle en diffère par l'orientation des axes, qui est variable suivant les systèmes de référence intermédiaires. Le physicien n'a, d'ailleurs, à s'en préoccuper que s'il doit traiter le cas de plusieurs systèmes en mouvements de directions quelconques les uns par rapport aux autres.

Les transformations de Lorentz ne constituent pas un « groupe » lorsque la vitesse a une direction quelconque par rapport aux axes de coordonnées, ainsi que l'a démontré M. V. Lalan [1]. A la vérité, toute transformation de Lorentz conserve $x^2+y^2+z^2-c^2t^2$, et l'ensemble des transformations qui conservent cette expression forme bien un groupe. Mais cet ensemble contient aussi les « rotations spatiales » (qui conservent $x^2+y^2+z^2$ en laissant t inchangé), qu'on ne doit pas comprendre sous le nom de transformations de Lorentz.

Or la composition de deux transformations de Lorentz ne donne pas, en général, une transformation de Lorentz, mais en diffère par une rotation spatiale.

Soit un solide S avec des axes bien définis Oxy (inutile de faire intervenir la troisième dimension d'espace) et un autre solide S′ en translation uniforme par rapport au premier, avec une vitesse v formant un angle θ avec Ox. Si nous faisons dans S un changement d'axes (rotation spatiale) en prenant pour OX la direction de v, nous pouvons écrire, pour OXY et pour les coordonnées correspondantes OX′Y′ dans S′, les équations bien connues :

$$X'=\frac{X-vt}{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}};\qquad Y'=Y,\qquad t'=\frac{t-X\frac{v}{c^2}}{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}}.$$

La transformation correspondant à Oxy s'obtient en substituant, dans ces équations, à X et Y leurs valeurs

$$X=x'\cos\theta+y\sin\theta\qquad\text{et}\qquad Y=y\cos\theta-x\sin\theta,$$

et à X′ et à Y′ leurs valeurs données par des équations semblables :

$$X'=x'\cos\theta+y'\sin\theta\qquad\text{et}\qquad Y'=y'\cos\theta-x'\sin\theta$$

qui impliquent qu'*on choisit dans* S′ *des axes* $Ox'y'$ *orientés par rapport à* OX′Y′ *comme* Oxy *le sont dans* S *par rapport à* OXY.

(*) Séance du 29 juin 1953.

(1) *Comptes rendus*, **203**, 1936, p. 1491 et *Bull. Soc. math. Fr.*, **65**, 1937, p. 98.

Ces axes ne coïncident pas, pour $t = 0$, avec les axes Ox et Oy, car on voit que les droites $y' = 0$ et $x' = 0$ pour $t = 0$ sont des obliques par rapport à Oxy.

Considérons maintenant une translation uniforme (système S_1) avec une vitessse v_1 parallèle à Ox, puis une seconde translation par rapport à S_1 avec une vitesse v'_1 parallèle à Oy_1. On a

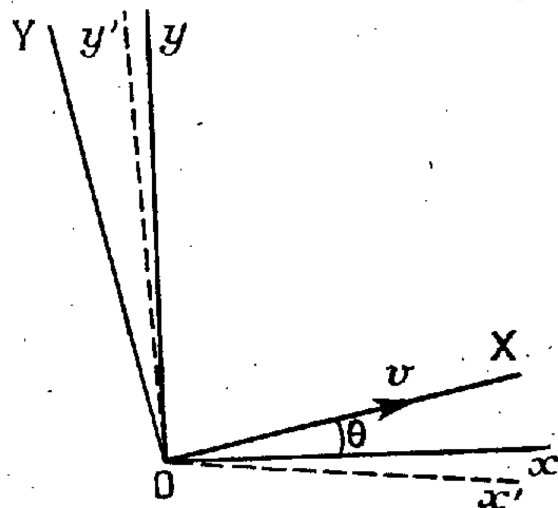
$$x_1 = \frac{x - v_1 t}{\sqrt{1 - \frac{v_1^2}{c^2}}}, \qquad y_1 = y, \qquad t_1 = \frac{t - x\frac{v}{c^2}}{\sqrt{1 - \frac{v_1^2}{c^2}}};$$

$$x'_1 = x_1, \qquad y'_1 = \frac{y_1 - v'_1 t_1}{\sqrt{1 - \frac{v'^2_1}{c^2}}}, \qquad t'_1 = \frac{t_1 - y_1\frac{v'_1}{c^2}}{\sqrt{1 - \frac{v'^2_1}{c^2}}}.$$

La vitesse du second système a pour projections : (sur Ox) v_1 et (sur Oy) $v'_1\sqrt{1 - v_1^2/c^2}$.

Le solide correspondant coïncide donc avec le solide S′ si $v_1 = v\cos\theta$ et $v'_1\sqrt{1 - v_1^2/c^2} = v\sin\theta$. Mais les axes ne sont pas les mêmes, car pour $t = 0$, $x'_1 = 0$ coïncide avec Oy, seule la droite $y'_1 = 0$ est une oblique.

Si nous avions commencé par une translation parallèle à Oy, nous aurions pu aboutir encore au même solide S′, mais avec des axes encore différents. Cette fois, pour $t = 0$, $y'_2 = 0$ coïnciderait avec Ox, et $x'_2 = 0$ serait oblique.



On voit par cet exemple que la composition de deux transformations de Lorentz (de S à S_1 puis de S_1 à S′, ou de S à S_2 puis de S_2 à S′) n'aboutit pas à la transformation directe de Lorentz de S à S′. Le résultat diffère par l'orientation des axes, qui est variable suivant les intermédiaires choisis.

Cette propriété provient de ce que la Cinématique de la Relativité ne conserve pas les angles [2] quand on passe d'un système à un autre, et aussi du fait

[2] Une cinématique qui admet une contraction des longueurs ne peut conserver les angles. C'est ainsi que le calcul rigoureux de l'expérience de Michelson, fait dans un système de référence où l'interféromètre est *en mouvement*, exige une correction d'angle pour la « glace à 45° » (dont l'angle est réglé dans le système de référence du laboratoire) *Cf.* A. Metz, *Comptes rendus*, **178**, 1924, p. 314 et 1265.

que — comme l'a démontré recemment M. Lalan ([3]) — la *direction* obtenue ainsi pour chacun des axes de coordonnées de S' à partir d'axes bien définis dans S *n'est pas « intégrable »*.

Bien entendu, le physicien qui note les distances et les temps des phénomènes d'un système solide par rapport à des repères entraînés avec ce système ne se préoccupe pas des directions d'axes.

Mais s'il utilise les transformations de Lorentz pour passer d'un système à l'autre, il est obligé de manier des « coordonnées », et s'il lui faut considérer plusieurs systèmes avec des vitesses ayant des directions quelconques les unes par rapport aux autres, il devra tenir compte du fait que ces transformations ne forment pas un groupe.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur le spin de certains noyaux impairs-impairs. II. Calculs pratiques et résultats.* Note (*) de MM. **Claude Marty, Roger Nataf** et **Jacques Prentki**, présentée par M. Louis de Broglie.

Les applications pratiques des formules données dans ([1]) se font en choisissant explicitement le potentiel V (r_{12}) de l'interaction entre les deux nucléons externes. Les constantes c_i de V peuvent être estimées à l'aide des données sur le deutéron et la diffusion $n-p$ d'une part, les conditions de saturation des forces nucléaires d'autre part. Nous avons pris $(c_1, c_2, c_3, c_4) = (1; 4; 1/2; 1/2)$ et étudié plusieurs cas.

1° Le potentiel $V(r)$ qui semble le plus proche de la réalité est le potentiel de Yukawa : $V[e^{-(r/r_0)}/(r/r_0)]$, avec $r_0 = 1,4 \cdot 10^{-13}$cm, longueur d'onde de Compton du méson π et rayon nucléaire élémentaire, $V \approx 5$ MeV d'après les données sur le deutéron : $(c_1 + c_2 + c_3 + c_4)\, V \approx 30$ MeV ([2]).

Nous avons effectivement utilisé ce potentiel pour les noyaux légers $(40 \leq A \leq 70)$. Les intégrales F^k et G^k de ([1]) peuvent être calculées grâce à une méthode donnée par Talmi ([3]), en prenant comme fonctions d'onde de l'approximation d'ordre zéro celles d'un oscillateur harmonique, dont la partie radiale pour un état (nl) est $R_{nl}(\nu, r)$ [indépendante de j d'après l'hypothèse de ([1]) sur le couplage spin-orbite]. ν y est une constante déterminée par le rayon moyen $1/\sqrt{\nu}$ de l' « orbite » du nucléon; nous avons pris $1/\sqrt{\nu} = (A-2)^{1/3}$ en unité r_0, et introduit le paramètre $\mu = (A-2)^{1/3}/\sqrt{2}$.

En se bornant aux états $n = 0$ (qui donnent une bonne approximation

---

([3]) *Comptes rendus*, **236**, 1953, p. 2297.

(*) Séance du 29 juin 1953.

([1]) *Comptes rendus*, **236**, 1953, p. 2387.

([2]) L. Hulthen, *Arkiv. Mat. Astron. Fys.*, **29**, 1943, p. 1.

([3]) *Helv. Phys. Acta*, **9**, 1952, p. 185.

de $n \neq 0$, les intégrales doubles F^k, G^k s'expriment alors en fonction linéaire d'intégrales simples I_l dont l'expression est donnée par Talmi jusqu'à $l = 4$ (⁴).

Nous avons étudié les cas suivants :

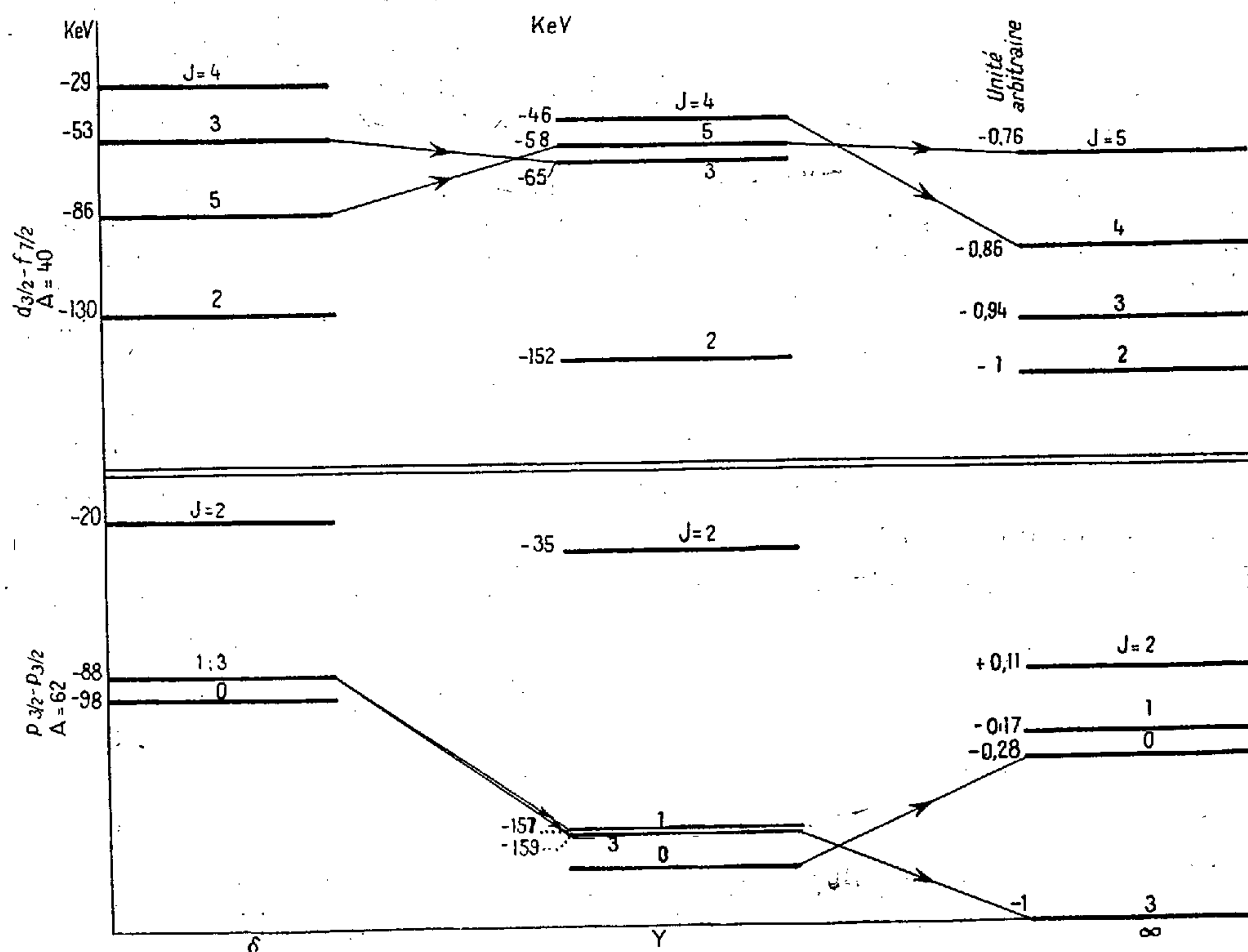
1° $d_{\frac{3}{2}} - f_{\frac{7}{2}}$; $A = 40 \rightarrow \mu = 2,38$ } résultats dans la colonne Y de la figure,

2° $p_{\frac{3}{2}} - p_{\frac{3}{2}}$; $A = 62 \rightarrow \mu = 2,77$ }

3° $p_{\frac{3}{2}} - f_{\frac{5}{2}}$; $A = 66 \rightarrow \mu = 2,83$.

Les A choisis ci-dessus correspondent aux A moyens rencontrés dans les configurations en question.

2° Dans les trois cas, on a comparé les résultats avec ceux du potentiel de contact $V\delta(r_{12})$; $F^k = G^k = (2k+1) F^0$, F^0 pouvant être calculé explicitement (résultats pour 1° et 2°, colonne δ).



Dès que $A = 60$, il n'y a pas de croisement de niveaux entre δ et Y de la figure. L'ordre de grandeur des énergies est le même en prenant la même constante V.

3° Pour $A = 40$, il y a croisement des niveaux $J = 3$ et $J = 5$. L'ordre des

(⁴) Le facteur λ de ces formules devant être remplacé par $1/2\mu$, les I_l/V s'expriment à l'aide de μ seul.

niveaux pour le potentiel de Yukawa est intermédiaire entre ceux du potentiel $V\delta$ et du potentiel constant V (colonne ∞ : Gaussien de portée infinie). Dans ce dernier cas, l'énergie des niveaux varie régulièrement avec J quand les couches (nl) sont différentes ([5]).

Ces résultats justifient l'emploi du potentiel $V\delta$ pour les noyaux moyens et lourds : ${}^{210}_{83}\mathrm{RaE}_{127}$: $h_{9/2}-g_{9/2}$ d'après Petschek ([6]) étudié déjà par Pryce ([7]), et en admettant que les calculs s'appliquent aux sous-couches saturées, pour ${}^{170}_{69}\mathrm{Tm}_{101}(s_{1/2}-f_{5/2})$ et ${}^{90}_{39}\mathrm{Y}_{51}(p_{1/2}-d_{5/2})$.

1° $h_{9/2}-g_{9/2}$; $\mu = 4,19$:

	V_0 <	V_1 <	V_9 <	V_2 <	V_3 <	V_7 <	V_5 <	V_4 <	V_6 <	V_8
keV.....	−8,35	−4,3	−2,5	−2	−1,8	−1,47	−1,4	−1,05	−0,62	−0,34

2° $s_{1/2}-f_{5/2}$:

	V_2 <	V_3	
keV...	−13	−11	J expérimental = 2 (spectre β)

3° $p_{1/2}-f_{5/2}$:

	V_2 <	V_3	
keV...	−57	−48,5	J expérimental = 2 (spectre β)

ÉLECTRICITÉ. — *Complément à l'étude de la variation de la résistance électrique des dépôts métalliques très minces en fonction du potentiel appliqué.* Note (*) de MM. **Jacques Romand**, **Roger Aumont** et **Boris Vodar**, présentée par M. Eugène Darmois.

L'emploi d'un détecteur sensible permet aux auteurs d'étudier avec précision la variation de la résistance électrique des couches métalliques très minces en fonction de la tension appliquée pour des tensions descendant jusqu'à 1 V. La variation de log R en fonction de V est linéaire dans le domaine des champs faibles.

On sait ([1]), ([2]) que la variation de la résistance électrique des couches métalliques très minces en fonction du potentiel appliqué est très intéressante à connaître dans le domaine des champs faibles. En effet, selon l'une des interprétations proposées ([3]) la variation de log R serait linéaire en $F^{1/2}$ jusqu'au champ nul, alors qu'une autre interprétation ([2]) prévoit que la loi

([5]) R. Nataf, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 1972.
([6]) N. Y. O., 3035, 1951.
([7]) *Proc. Phys. Soc.*, 65, 1952, p. 773.

(*) Séance du 29 juin 1953.
([1]) B. Vodar et N. Mostovetch, *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 2008.
([2]) N. Mostovetch, *Ann. Phys. Paris*, 8, 1953, p. 61 et suivantes.
([3]) G.-J. Gorter. *Physica*, 18, 1951, p. 777.

en $F^{1/2}$ est prolongée du côté des faibles champs par une région de transition suivie aux champs très faibles d'une variation linéaire en F due à l'abaissement $(1/2)\,ae\mathrm{F}$ de la barrière de potentiel entre deux agrégats (distants de a). Jusqu'ici les mesures faites au pont électrostatique ont mis en évidence dans ce domaine une nette courbure par rapport à la loi en $F^{1/2}$ sans toutefois pouvoir préciser l'allure de la variation. Nous avons repris ces mesures au moyen d'un montage plus sensible utilisant comme indicateur de zéro du pont le détecteur récemment mis au point ([4]), qui, dans les conditions de nos mesures, nous a permis d'atteindre une précision donnée par $\Delta R/R = (5 \cdot 10^{-12} R)/E$, E étant la tension d'alimentation du pont. Au cours des mesures préliminaires que nous décrivons ici les résistances que nous avons étudiées étaient principalement des résistances courantes au platine faites dans une cloche à évaporation et scellées ensuite sous vide.

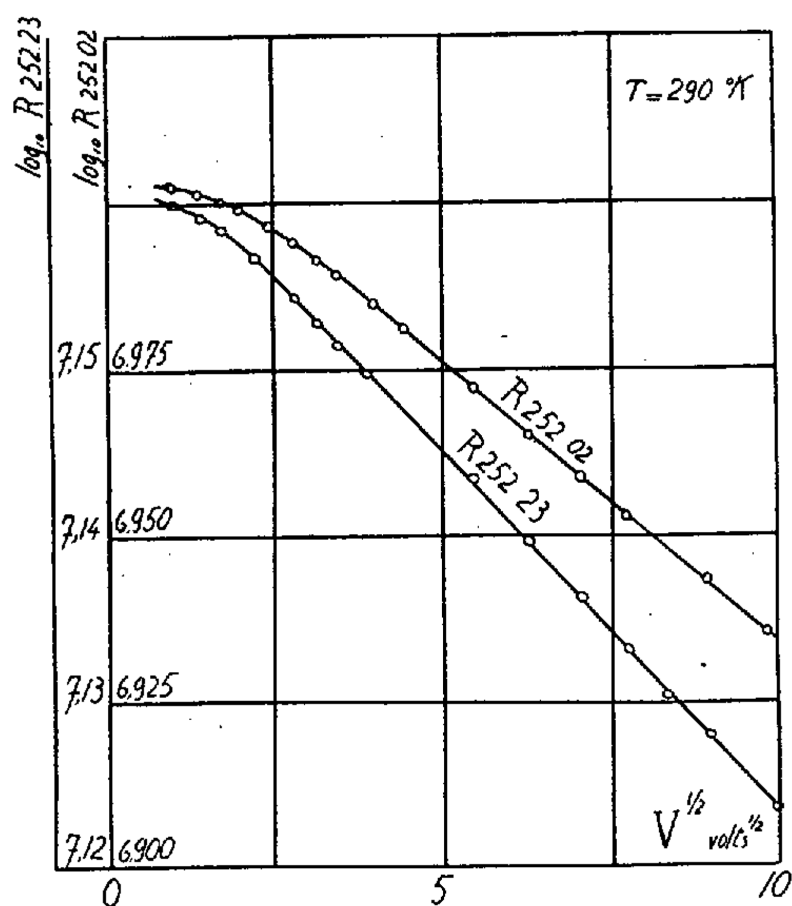


Fig. 1.

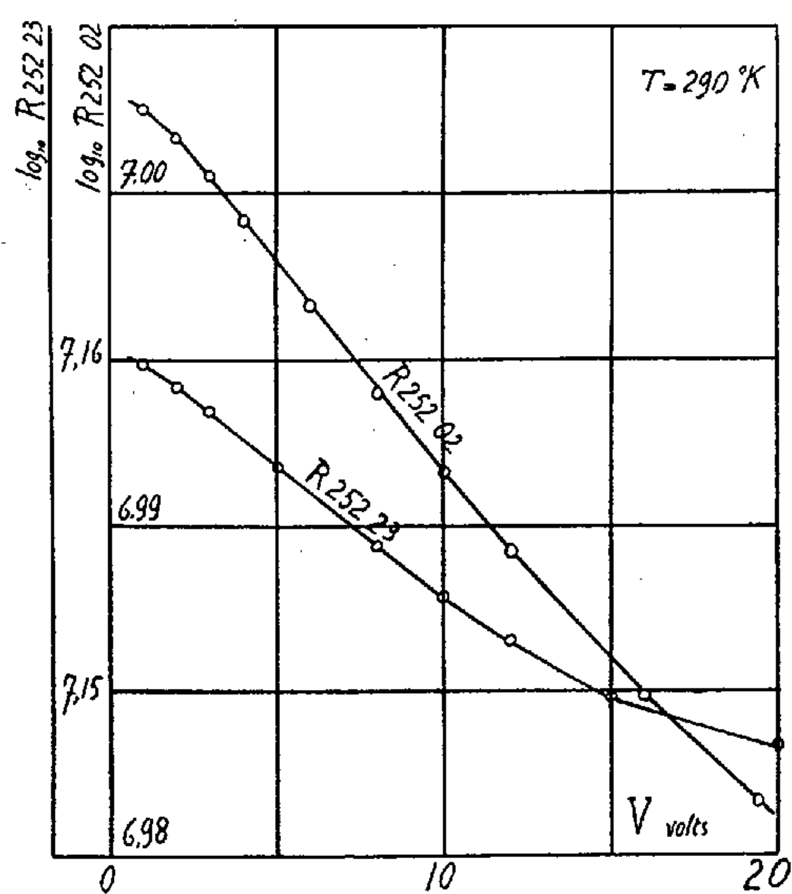


Fig. 2.

Les résultats, dont les figures 1 et 2 donnent un exemple, montrent quantitativement que la loi en $F^{1/2}$ cesse d'être valable au-dessous d'une certaine valeur du champ, conformément à la deuxième interprétation signalée plus haut ([2]). L'allure de la variation est bien linéaire en F dans cette région (*fig.* 2), toutefois avec une pente θ'' (de l'ordre de 0,5 °K/V.cm^{-1}) beaucoup trop forte par rapport à celle déduite de l'abaissement $(1/2)\,ae\mathrm{F}$ pour des valeurs de a raisonnables (par exemple $\theta' = 5{,}8 \cdot 10^{-4}$ pour $a = 10$ Å). Il est possible que les champs explorés ne soient pas suffisamment faibles et que nous nous trouvions dans la région de transition entre l'abaissement de

([4]) R. Aumont et J. Romand, *Rev. Gén. Électricité*, **62**, 1953, p. 210.

Schottky $e^{3/2}F^{1/2}$ et l'abaissement $(1/2)\,aeF$. Dans cette région le calcul selon l'interprétation élémentaire n'a pas été fait; mais on doit s'attendre à une variation non linéaire en F, à moins que, par hasard, la courbure soit faible dans la région explorée du fait de la présence d'un point d'inflexion.

En réalité, dans les calculs effectués jusqu'ici, l'évaluation du champ moyen a été faite en supposant négligeable la place occupée par les agrégats, ce qui n'est certainement pas valable sauf pour des couches excessivement minces, alors que celles qui font l'objet de ce travail sont relativement épaisses. Si ρ et ρ' sont les résistivités d'une barrière et d'un agrégat de longueur respective a et b, le champ moyen dans une barrière aurait pour valeur

$$F_m = \frac{V}{l}\,\frac{1+\frac{b}{a}}{1+\frac{\rho' b}{\rho a}},$$

V étant la différence de potentiel appliquée à la résistance de longueur l. Dans notre cas le champ moyen F_m pourrait être très supérieur au champ mesuré V/l, mais les valeurs expérimentales de la pente θ' de la portion linéaire en $F^{1/2}$ se groupent bien autour de la valeur $4{,}4^{\circ}\,K/V^{1/2}\,cm^{-1/2}$, de sorte qu'il est difficile d'admettre des valeurs du champ moyen suffisamment grandes pour expliquer les valeurs observées de θ''.

Il semble donc nécessaire de faire le calcul numérique de l'effet de potentiel dans la région de transition selon la théorie élémentaire proposée et vraisemblablement chercher une théorie mieux adaptée à des couches plus épaisses.

ÉLECTRICITÉ. — *Application de l'irradiation et de l'émission β à l'étude de la précipitation électrique de particules sphériques (microniques et submicroniques).* Note (*) de M. **René Challande**, présentée par M. Eugène Darmois.

Les poudres radioactives provenant de minéraux naturels se présentent sous forme d'éléments de forme quelconque et qu'il est difficile de rendre sphériques en raison du point de fusion élevé des oxydes qui les composent. Les différents résultats que nous avons publiés dans nos précédentes Notes ([1]) étaient vérifiés en utilisant des billes de verre parfaitement sphériques, obtenues facilement au laboratoire. Ces sphérules peuvent être rendues radioactives par marquage du sodium à la pile de Châtillon. Le Na_{24} est un émetteur β particulièrement commode (période : 14 h 8 mn; une nuit d'irradiation fournit environ 1 mC/g de sodium). En utilisant 6 g

(*) Séance du 29 juin 1953.

([1]) *Comptes rendus*, **231**, 1950, p. 114; 75e *Congrès des Sociétés Savantes*, 1951, p. 31.

de poudre de verre par précipitation, on obtient une sensibilité suffisante sans crainte de détériorer le compteur.

1. *Particules microscopiques.* — Toutes les lois que l'on peut déduire des résultats obtenus avec des particules neutres sont confirmées. Nous avons pu observer sur les films que la courbe de radioactivité décroît d'une manière remarquablement régulière à partir de l'entrée sans présenter le moindre point d'inflexion. Ceci montre que dans une poudre issue d'un broyage il n'y a pas de diamètre privilégié (jusqu'à $a = 0,5\ \mu$). La granulométrie de telles poudres est une fonction monotone des diamètres. L'activité observée cesse au point d'abscisse correspondant à la limite de précipitation des particules de un μ.

2. *Particules submicroniques.* — Au delà de ce dernier point, l'exploration au compteur ne montrait plus d'activité décelable, parce que les particules déposées sont de plus en plus petites et en outre d'après les lois ordinaire de charge et de précipitation, admettent une densité de dépôt de plus en plus faible.

Mais pourtant on constate plus loin une recrudescence légère, mais sensible, de l'activité dans une région dont la position varie avec l'intensité du champ ionisé et la vitesse du courant gazeux d'entraînement. On vérifie que la position de ce dépôt de particules submicroniques ne dépend que du flux d'ions qu'elles ont reçu dans le champ électrique.

Au microscope électronique, nous constatons : 1° que les plages où l'activité n'était pas décelable au compteur contiennent des sphérules dont les rayons extrêmes sont compris entre 0,01 et 0,055 μ. Le diamètre moyen des particules croît de quelques centièmes sur les 20 cm environ de longueur de cette région; 2° au delà de cette région, sur les 6 cm actifs, le rayon des plus grosses particules passe à 0,1 puis à 0,22 μ en même temps que l'on note l'absence de sphérules de rayon inférieur à 0,025 et de 0,05 μ.

Le volume du dépôt au point où l'activité est maximum est d'environ six fois et demi celui du point où commençait la région inactive.

Conclusions. — Les sphérules submicroniques entre 0,01 et 0,25 μ de rayon se chargent et se précipitent d'autant plus rapidement qu'elles sont plus petites. Les plages de dispersion s'étalent d'autant plus que le diamètre est plus faible. Nous sommes en présence d'une précipitation qui obéit à des lois *très différentes* de celles des particules microscopiques. L'agitation thermique, négligeable pour ces dernières, prend une importance prépondérante dans le mécanisme de la charge quand les dimensions des sphères deviennent de l'ordre de grandeur des libres parcours moyens moléculaires (0,06 μ pour l'air). Ces expériences sont les premières qui ont montré que, pour les particules submicroniques, on doit renoncer aux lois classiques (Pauthenier, Deutsch).

PHOSPHORESCENCE. — *Phosphorescence de la cellulose.* Note de MM. **Auguste Rousset**, **Robert Lochet** et **Jean Darrine**, présentée par M. Jean Cabannes.

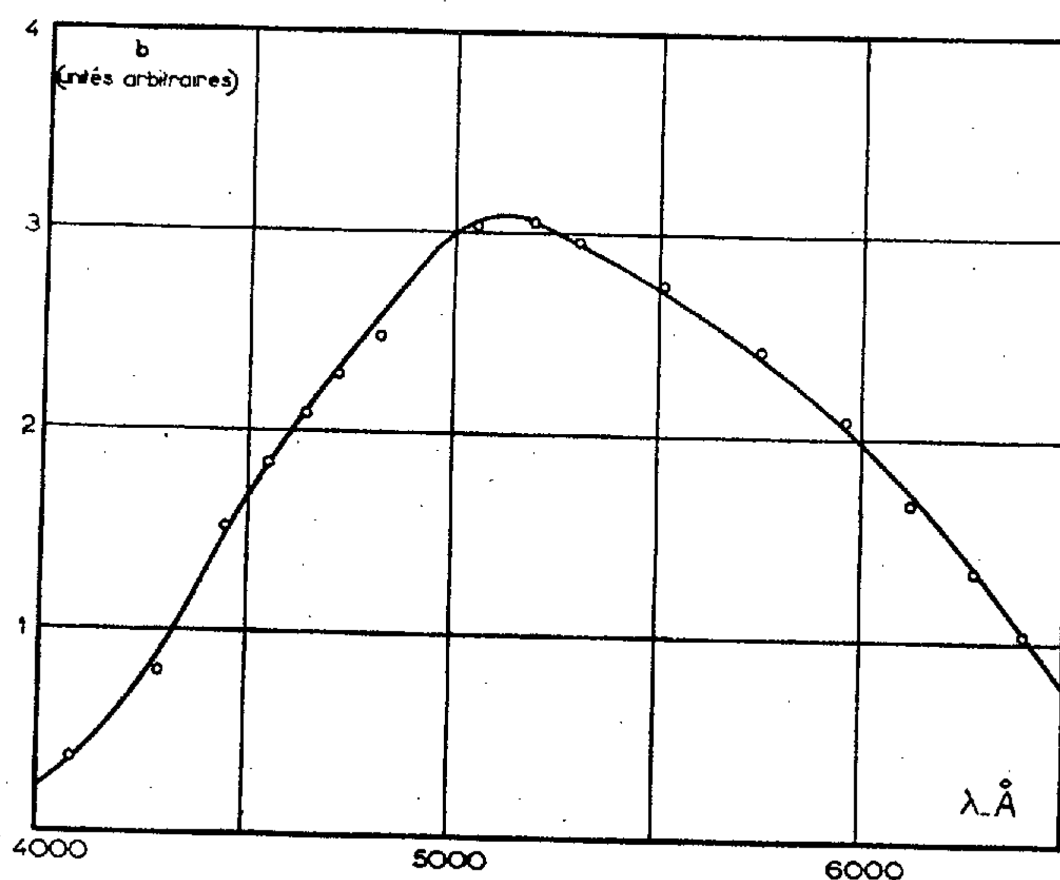
On précise quelques conditions d'observation et quelques propriétés de la phosphorescence intense du linter de coton éclairé en lumière ultraviolette; on signale l'analogie des phosphorescences de la cellulose et du sucre.

Nous avons mis en évidence une intense phosphorescence visible de la cellulose : sa durée de vie dépassant la seconde, le réglage du phosphoroscope ne présente aucune difficulté; cependant un certain nombre de conditions doivent être réalisées.

L'échantillon préalablement desséché doit être étudié à l'abri de toute humidité : il suffit de l'abandonner quelques minutes au contact de l'air pour que la phosphorescence disparaisse.

L'excitation est produite par le proche ultraviolet : à cause de ses raies intenses en 365 mμ, le brûleur au mercure s'est révélé plus efficace que n'importe quelle étincelle condensée.

La comparaison de différents types de cellulose nous a montré que l'intensité de la phosphorescence est d'autant plus forte que la cellulose est plus pure. Cependant une forme amorphe, comme la cellophane, ne présente qu'une faible phosphorescence; les meilleurs résultats ont été obtenus avec le linter de coton très pur, dont les fibres présentent de nombreux cristallites.



Au cours de l'insolation la cellulose subit une transformation irréversible qui se traduit par une diminution, avec le temps, du rendement de phosphorescence : si l'on projette en vraie grandeur un brûleur HP 125

à vapeur de mercure avec condenseur en quartz ouvert à $f/2$ l'éclat de la plage phosphorescente diminue de moitié au bout de 15 mn d'insolation.

Nous avons déterminé sa courbe de répartition spectrale : elle présente un maximum pour 510 mμ (*fig.* 1).

Dans les conditions d'excitation précisées plus haut, au début de l'insolation, la brillance du linter de coton est sensiblement égale à 8.10^{-5} sb, donc très visible.

L'analogie structurale et cristalline de la cellulose et des sucres nous a incités à étudier la phosphorescence du saccharose cristallisé : l'analogie est complète tant du point de vue du domaine de l'excitation, de la durée de vie, de la couleur, de l'intensité et de l'effet de l'insolation.

PHYSIQUE CORPUSCULAIRE. — *Sur l'application de la théorie de Wilkinson aux compteurs de Geiger-Müller à cathode externe.* Note de MM. **Daniel Blanc** et **Henri Zyngier**, présentée par M. Jean Cabannes.

L'application des formules de Wilkinson aux compteurs à cathode externe permet d'établir que la différence de potentiel entre les surfaces interne et externe du verre, ainsi que la charge par impulsion, sont en première approximation proportionnelles à la surtension. On en déduit une méthode indirecte de mesure de la résistance du verre.

Étude théorique. — D'après la théorie de Wilkinson ([1]), la quantité d'électricité produite dans chaque décharge d'un compteur de Geiger-Müller à cathode interne est de la forme

$$q = A\frac{V'}{V_G}(V' - V_G), \tag{1}$$

où V' est la tension appliquée entre le fil et le cylindre, V_G est le seuil de Geiger et A une constante pour un compteur, un remplissage et une température donnés.

Cette formule est applicable aux compteurs à cathode externe à condition de faire intervenir un circuit résistance R — capacité C intercalé entre la cathode du compteur (surface interne du cylindre) et la masse ([2]).

En prenant pour origine des potentiels celui de la masse, en désignant par V le potentiel du fil et v celui de la surface interne du cylindre de verre, on a ici

$$V' = V - v.$$

En régime permanent, si le taux de comptage est N impulsions par seconde, le cylindre est porté au potentiel

$$v = NRq$$

([1]) *Phys. Rev.*, 74, 1948, p. 1417.
([2]) D. Blanc, *J. de Phys. Rad.*, 4, 1953, p. 271.

soit, d'après (1),

$$v = \mathrm{ANR}\frac{V - v}{V_G}[V - V_G - v].$$

Le développement des calculs conduit à

$$v = \frac{\mathrm{ANR}}{1 + \mathrm{ANR}}(V - V_G)\left[1 + \frac{1}{(\mathrm{ANR} + 1)^2}\frac{V - V_G}{V_G} + \ldots\right].$$

Le second terme est négligeable si les surtensions utilisées ne sont pas trop grandes, et l'on obtient finalement

$$(2) \qquad v = \frac{\mathrm{ANR}}{\mathrm{ANR} + 1}(V - V_G),$$

$$(3) \qquad q = \frac{A}{1 + \mathrm{AN_0R}}(V - V_G),$$

N_0 étant le taux de comptage au seuil de Geiger.

Vérification expérimentale. — On a mesuré le taux de comptage N et le courant $N.q$ dans des compteurs de 2 cm de diamètre à remplissages argon-alcool classiques, c'est-à-dire dans des conditions où la théorie de Wilkinson doit s'appliquer.

L'inverse de la pente de la droite donnée par l'équation (3) est

$$\frac{dV}{dq} = \frac{1}{A} + \mathrm{NR}.$$

L'expérience a montré que dV/dq est bien une fonction linéaire du taux de comptage. Sa mesure permet le calcul de A et R. A varie peu avec la température et R est bien égale à la résistance du verre mesurée au mégohmmètre, aux erreurs d'expérience près.

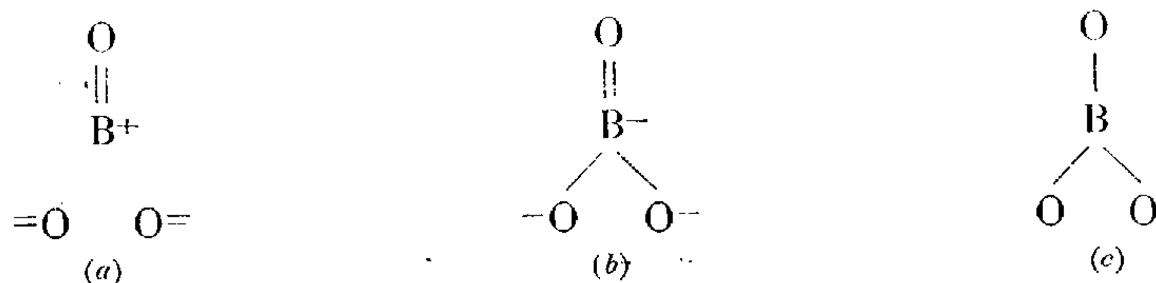
Les résultats expérimentaux feront l'objet d'un prochain article au *Journal de Physique*.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Résonance nucléaire quadrupolaire du bore.* Note de M. **André Bassompierre**, présentée par M. Louis de Broglie.

Gordy [1] a observé une structure hyperfine dans le spectre hertzien de BH_3CO qu'il a attribuée à un quadrupôle du noyau de B($Q = 0{,}03 \pm 2.10^{-24}\,\mathrm{cm}^2$ pour l'isotope 11 de spin $I = 3/2$ et $Q = 0{,}02 \pm 2$ pour l'isotope 10 de spin 3). Nous examinons s'il est possible d'étudier directement ce quadrupôle à l'aide de la résonance quadrupolaire. Pour cela, il est nécessaire de trouver un cristal où le noyau de bore soit soumis à un champ électrique suffisamment inhomogène. Nous avons étudié dans ce but le groupement BO_3 qui se rencontre dans

(1) *Phys. Rev.*, 74, 1948, p. 1191.

des orthoborates. D'après Wells ([2]), nous considérerons les structures planes suivantes :



L'expérience donne pour la distance BO la valeur moyenne 1,35 Å, caractéristique d'une double liaison; donc la structure (c) est moins probable que (a) et (b). L'oxygène étant plus électronégatif que le bore (3,5 et 2,0), les structures (a) sont prédominantes.

La superposition de ces structures donne une symétrie cylindrique autour de Oz, perpendiculaire au plan de BOz. Calculons le gradient q_{zz} du champ électrique suivant Oz. Dans le cas d'une structure (a), nous avons, d'après la théorie de Heitler-London :

$$q_{zz} = e\left(\mathrm{B}\left|\frac{3\cos^2\theta - 1}{r^3}\right|\mathrm{B}\right) + 2e(\mathrm{B}\,|\,\mathrm{O})\left(\mathrm{B}\left|\frac{3\cos^2\theta - 1}{r^3}\right|\mathrm{O}\right)$$
$$+ e\left(\mathrm{B}'\left|\frac{3\cos^2\theta - 1}{r^3}\right|\mathrm{B}'\right) + 2e(\mathrm{B}'\,|\,\mathrm{O}')\left(\mathrm{B}'\left|\frac{3\cos^2\theta - 1}{r^3}\right|\mathrm{O}'\right).$$

où $|\,\mathrm{B})$, $|\,\mathrm{O})$ désignent les orbites atomiques $2p$ de B et O dirigées suivant BO ; $|\,\mathrm{B}')$ et $|\,\mathrm{O}')$ désignent les mêmes orbites parallèles à Oz. Nous avons négligé l'action des ions $\mathrm{O}^{=}$; en effet elle est compensée en première approximation par la déformation qu'ils induisent dans la répartition électronique.

L'évaluation du terme $(\mathrm{B}\,|((3\cos^2\theta - 1)/r^3)|\,\mathrm{B})$ nécessite la connaissance de $\overline{r^{-3}}$ pour un électron $2p$. Nous avons obtenu sa valeur par intégration mécanique à l'aide d'un champ de Hartree, qui donne $\overline{r^{-3}} = 0,528$ (unités atomiques). L'intégration à partir d'une fonction de Duncanson-Coulson donne 0,576. On peut encore obtenir $\overline{r^{-3}}$ à partir de la largeur du doublet de structure fine δ du spectre de B. On a $\delta = 16\ \mathrm{cm}^{-1}$, d'où $\overline{r^{-3}} = 0,458$, en prenant la charge effective du noyau égale à 3. La correction relativiste étant incertaine pour les éléments légers, nous adopterons la valeur moyenne $\overline{r^{-3}} = 0,55$.

Pour évaluer le terme d'échange $(\mathrm{B}\,|((3\cos^2\theta - 1)/r^3)|\,\mathrm{O})$, nous avons utilisé des fonctions de Duncanson-Coulson. Le développement approché de la fonction d'onde de l'oxygène en harmoniques sphériques autour du noyau de B permet d'intégrer en ne conservant qu'un petit nombre de termes, par suite des règles de sélection. D'où $(\mathrm{B}\,|((3\cos^2\theta - 1)/r^3)|\,\mathrm{O}) = 0,034$ et $(\mathrm{B}'\,|((3\cos^2\theta - 1)/r^3)|\,\mathrm{O}') = 0,010$. Le calcul des empiètements à l'aide des mêmes fonctions, en coordonnées elliptiques, donne $(\mathrm{B}\,|\,\mathrm{O}) = -0,245$, $(\mathrm{B}'\,|\,\mathrm{O}') = 0,220$.

([2]) *Structural inorganic chemistry*, *Oxford*, p. 473.

Nous obtenons ainsi pour les structures (a) : $q_{zz}^{(a)} = (0,21)e$. L'atome de bore étant chargé positivement, il y a lieu de majorer légèrement cette valeur; nous adopterons $q_{zz}^{(a)} = (0,25)e$. Le calcul de $q_{zz}^{(b)}$ [structures (b)] s'effectue de la même façon. Nous avons utilisé des orbites trigonales donnant le maximum d'empiètement dans les trois directions BO, de la forme $(2s) + \sqrt{2}(2p)$. Cette structure (b) donne ainsi une valeur négligeable à $q_{zz}^{(b)}$. Les mêmes orbites trigonales dans le cas de la structure (c) conduisent à $q_{zz}^{(c)} = -(0,38)e$.

A partir de l'hamiltonien, relatif au cas de révolution, on obtient les fréquences de transition suivantes : $(1/2)\,h\,eqQ$ pour l'isotope 11 ; $(1/20\,h)\,eqQ$, $3/20\,h\,eqQ$ et $1/4\,h\,eqQ$ pour l'isotope 10. Nous considérerons seulement les fréquences de l'isotope 11 qui le est plus abondant (81,17 %). Nous avons d'après ce qui précède

$$\nu_a = 0{,}9\ \text{MHz}, \qquad \nu_b < (0{,}1)\ \text{MHz}, \qquad \nu_c = 1{,}3\ \text{MHz}.$$

Les structures (a) étant prédominantes, il semble possible de rechercher la résonance au voisinage de 1 MHz.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Détermination de la période du rayonnement dipolaire électrique de 27 keV émis dans la transition* $^{231}Pa \xrightarrow{\alpha} {}^{227}Ac$. Note (*) de MM. **Jean Teillac**, **Michel Riou** et **Paul Desneiges**, présentée par M. Frédéric Joliot.

Par la méthode des coïncidences retardées, on montre que le rayonnement γ de 27 keV du Pa est émis avec une période de $4,2.10^{-8}$ s. Ce rayonnement est celui d'un dipôle électrique.

D'après l'étude de la conversion interne un certain nombre de rayons γ ont pu être classés comme provenant de dipôles électriques E (1). Ni le modèle en couches, ni le modèle de la goutte liquide n'admettent la possibilité de tels rayonnements comme transition entre niveaux excités au voisinage du niveau fondamental. Du point de vue théorique il est très important d'évaluer les probabilités de transitions de tels rayonnements. Beling et al. ([1]) ont montré qu'une période de $6,3.10^{-8}$ s est liée à l'état excité de 71 keV du ^{237}Np et qu'à partir de cet état sont émis deux rayonnements de 59,7 et 26,3 keV qui sont vraisemblablement des E (1). Par ailleurs, Sunyar ([2]) en étudiant le ^{187}W a montré que le γ de 72 keV était aussi un E(1) émis avec une période de 5.10^{-7} s.

De travaux récents, il résulte que le rayonnement de 27 keV du Pa a une intensité d'environ 0,1 photon par désintégration ; on sait qu'une telle intensité

(*) Séance du 29 juin 1953.

([1]) J. K. Beling, J. O. Newton et B. Rose, *Phys. Rev.*, 87, 1952, p. 670.

([2]) *Phys. Rev.*, 90, 1953, p. 387.

n'est possible que si ce rayonnement est celui d'un dipôle électrique ([3]) (si l'on admet qu'il est dû à une telle transition).

Nous avons pu montrer que ce rayonnement était émis avec une période de $4,2.10^{-8}$ s et mesurer son coefficient de conversion. Le circuit de coïncidence est identique à celui publié par de Benedetti ([4]), les cristaux utilisés sont des G 52 (Westinghouse). Un générateur de signaux rectangulaires permet d'essayer l'appareillage ([5]). Les photomultiplicateurs utilisés sont des E. M. I. n° 6262, les impulsions recueillies sur la dernière dynode ont une amplitude suffisante pour actionner directement le circuit de coïncidence. Le temps de résolution dépend de la durée des impulsions mises en coïncidences; les signaux sont mis en forme par deux câbles court-circuités. Nous avons travaillé avec des temps de résoluton de 10^{-8} et 4.10^{-8} s. Les retards étaient produits par des câbles coaxiaux dont l'impédance caractéristique est de 75 ohms (retard de 5.10^{-9} s/)m.

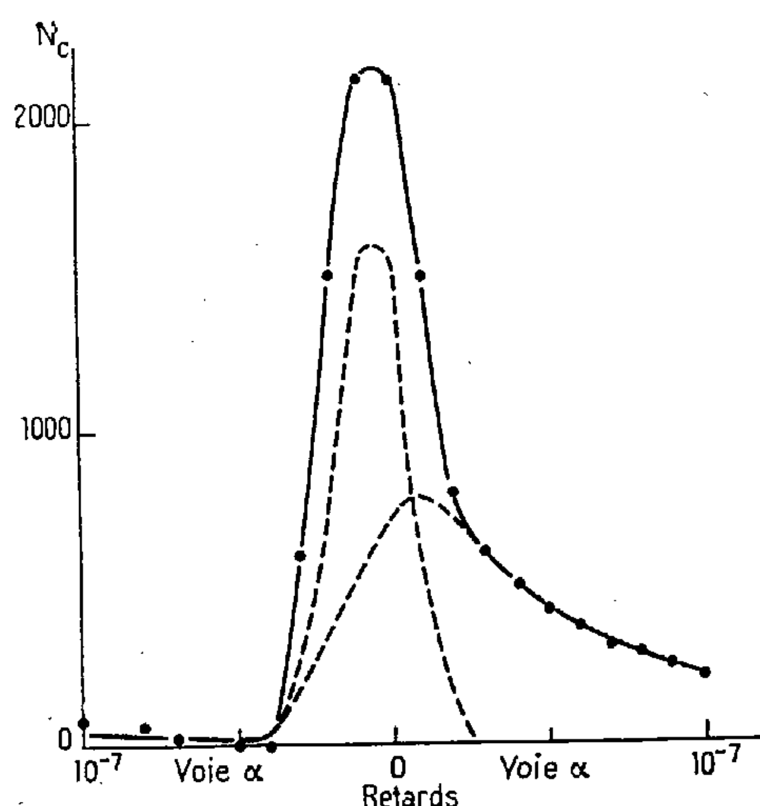


Fig. 1.

La figure 1 représente les résultats obtenus. L'analyse de la courbe ainsi que l'application de la formule de Newton ([6]) conduisent à une période de $4,2.10^{-8}$ s.

Nous avons mesuré le coefficient de conversion de la manière suivante : on trace la courbe d'absorption dans le cuivre du rayonnement γ en coïncidence avec les impulsions produites par les rayons α, et qui ont subi un retard de 5.10^{-8} s (*fig.* 2) De cette courbe il ressort que les coïncidences sont dues en

([3]) G. Scharff-Goldhaber et Mac Known, *Phys. Rev.*, **82**, 1951, p. 123; P. Falk-Vairant et M. Riou, *J. Phys. Rad.*, **14**, 1953, p. 65.

([4]) S. de Benedetti et H. J. Richings, *Rev. Sc. Inst.*, **23**, 1952, p. 37.

([5]) R. L. Garwin, *Rev. Sc. Inst.*, 21, 1950, p. 903.

([6]) *Phys. Rev.*, **78**, 1950, p. 490.

majorité aux photons de 27 keV et au rayonnement L correspondant à la conversion de ce photon. On peut évaluer le rapport N_L/N_γ, où N_L et N_γ sont les nombres de photons L et γ, et déduire de ce rapport le coefficient de conversion dans la couche L : $\alpha_L = (N_L/N_\gamma)(1/W_L)$ (W_L, rendement de fluo-

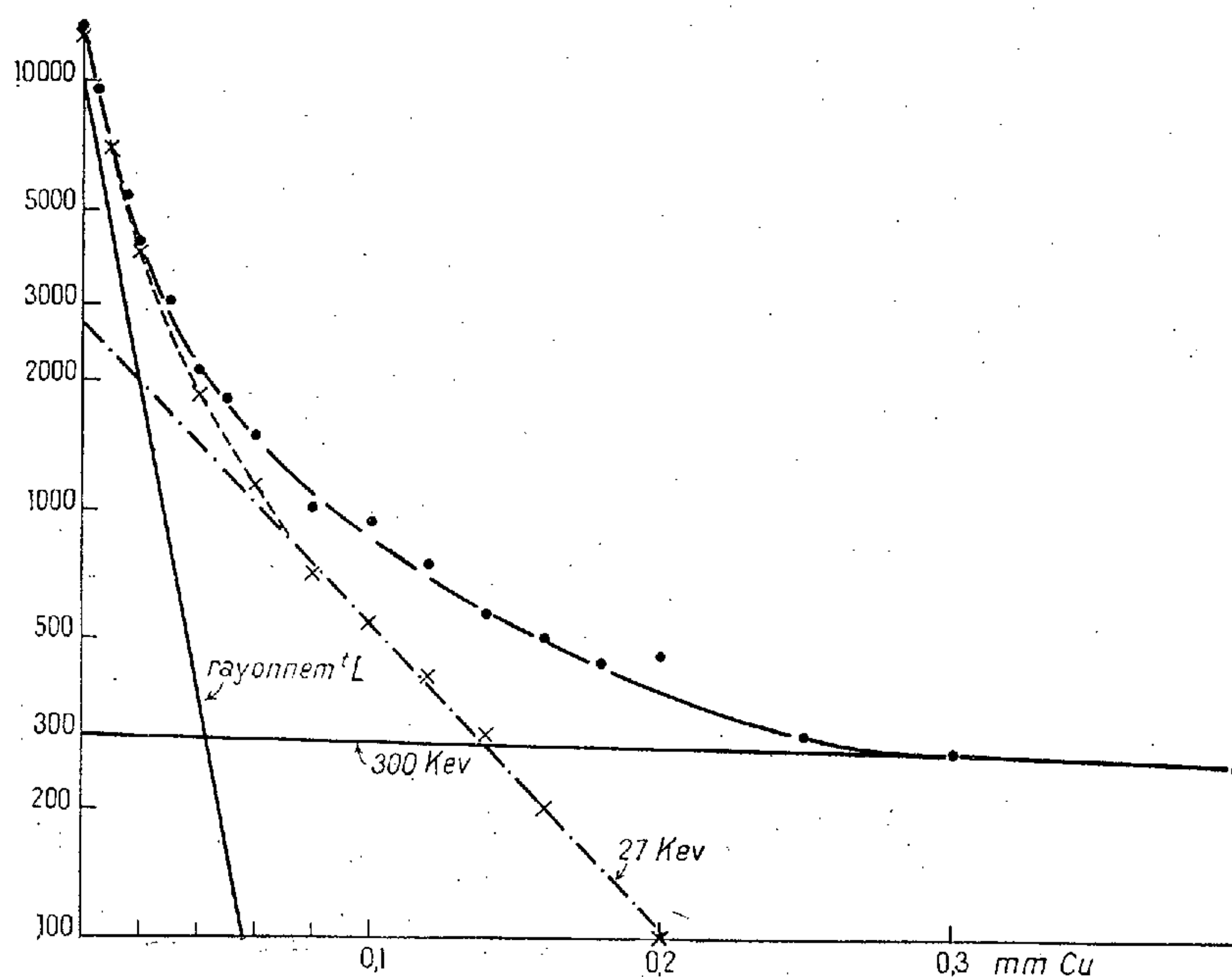


Fig. 2.

rescence $\simeq 0,4$). Compte-tenu des différences d'absorption dans le cristal et dans la feuille d'Al qui le protège on trouve $\alpha_L = 7$ en très bon accord avec la valeur $2 \leqq \alpha_L \leqq 10$ qu'on peut extrapoler pour un E (1) à partir des courbes théoriques [7]. Les valeurs correspondant à un M (1) et un E (2) étant d'environ $\alpha_L = 200$ et $\alpha_L = 1000$ respectivement.

L'ensemble de ces résultats permet donc d'affirmer que ce rayonnement γ est celui d'un dipôle électrique émis avec une période de $4,2 \cdot 10^{-8}$ s.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *L'interaction entre les particules α et les protons à l'intérieur de la molécule* $^{212}BiH_3$. Note de MM. **Dragolioub K. Yovanovitch** et **Drachko D. Yovanovitch**, présentée par M. Frédéric Joliot.

Dans des publications antérieures nous avons étudié la préparation du $^{212}BiH_3$ [1], puis nous avons montré quelques propriétés chimiques et

(7) H. Gellman, B. A. Griffith et J. P. Stanley, *Phys. Rev.*, 85, 1952, p. 944.

(1) D. K. Yovanovitch et Milena Chrbljak, *Glas S. A. N.*, 1953.

physiques de la même combinaison ([2]). Nous avons trouvé que le procédé le plus commode pour obtenir $^{212}BiH_3$ s'effectue par l'électrolyse d'une solution très diluée de l'acide sulfurique avec les électrodes de Pt, dont une, la cathode, porte le dépôt actif de ThB + C.

La combinaison $^{212}BiH_3$ se décompose très vite en $^{212}Bi + 3H$ et le rendement en $^{212}BiH_3$ diminue avec la longueur du tube qui conduit les gaz à la chambre d'ionisation et également avec la diminution de la vitesse du courant gazeux.

Puis nous avons constaté que $^{212}BiH_3$ se condense sur un objet refroidi à la température de l'air liquide, mais une fois condensé le $^{212}BiH_3$ se décompose très vite et il ne reste que le dépôt de ^{212}Bi (3 H étant partis).

Pour examiner l'état de $^{212}BiH_3$ on le laisse diffuser entre une plaque de laiton bien polie et la plaque avec l'émulsion nucléaire (type E_1), les deux plaques mises l'une sur l'autre. La figure 1 montre que $^{212}BiH_3$ existe seulement sous la forme d'agglomération (gouttelettes) formées de $^{212}BiH_3$, ce qui nous suggère que $^{212}BiH_3$ sort après l'électrolyse dans l'état liquide.

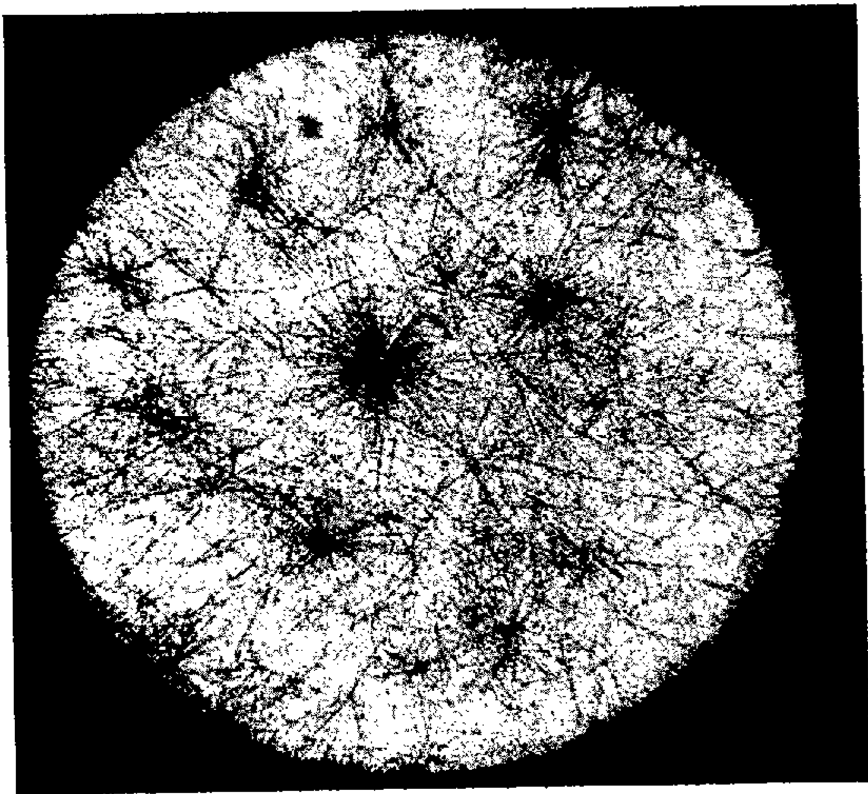


Fig. 1. — Gouttelettes de $^{212}BiH_3$ (Gr. : 100).

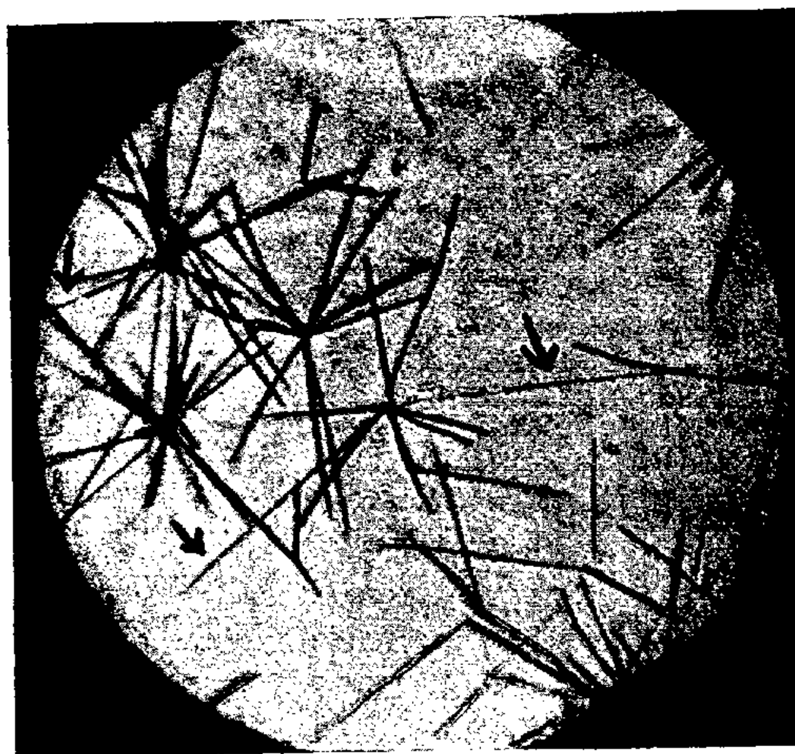


Fig. 2. — Traces de protons (Gr. : 1530).

L'agrandissement de ces gouttelettes montre parmi les traces des particules α, émises par la désintégration de ^{212}Bi et ^{212}Po, des traces de protons. Ces traces ne sont pas rares : on en voit plusieurs dans presque toutes les agglomérations (*fig.* 2). L'énergie de ces protons se place d'après nombreuses mesures, entre 1,2 et 2,8 MeV.

Nous nous sommes posés la question comment expliquer l'apparition de ces protons en si grand nombre, surtout en prenant en considération le fait que la

([2]) D. K. Yovanovitch et Drachko D. Yovanovitch, *Glas S. A. N.*, 1953.

probabilité d'émission par choc, est beaucoup diminuée du fait de la décomposition de la molécule $^{212}BiH_3$ avec le temps; cette diminution est constatée expérimentalement.

Pour le moment ces difficultés d'explication restent soit en considérant la diffusion classique de Rutherford, soit en appliquant la mécanique quantique. Dans le premier cas la probabilité de choc entre les particules α et les protons doit être très petite tandis que l'expérience montre le contraire. Dans le deuxième cas la diffusion doit dépendre des forces nucléaires. La fonction radiale $u(r)$ doit être de la forme

$$-\frac{\hbar}{\mu}\frac{d^2u}{dr^2}+\frac{e^2}{r}u(r)+\mathrm{V}(r)\,u(r)=\mathrm{E}\,u(r),$$

et la solution de cette équation montre que la diffusion totale doit être composée de diffusion coulombienne (δ_0) et la diffusion due aux forces nucléaires (δ) :

$$u(r)\cong\sin[kr-\eta\ln(2kr)+\delta_0+\delta]\quad (^3),$$

η est le paramètre qui détermine l'intervention de la force de Coulomb, K est le nombre des ondes et μ la masse réduite.

Mais ces formules sont établies d'après les expériences ou l'interaction a été représentée par les ondes planes (faisceaux de particules élémentaires) qui heurtent les protons distribués d'une manière quelconque. Notre cas est tout à fait différent puisque les protons autour de ^{212}Bi se trouvent à une distance fixée (10^{-8} environ) et tous les trois sont équivalents à l'interaction d'une onde sphérique partant des noyaux de ^{212}Bi.

Même en adoptant ce point de vue on ne peut pas expliquer l'apparition d'un si grand nombre de protons sortant de la molécule $^{212}Bi\,H_3$.

Ce phénomène est analogue à l'effet photoélectrique interne : la probabilité d'interaction est très grande quand elle s'effectue à des distances des dimensions atomiques.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Limite supérieure de la vie moyenne de l'oxygène* 16 *dans l'état excité de* 6,13 MeV. Note (*) de MM. **Serge Gorodetzky, Raymond Armbruster, André Gallmann, Albert Knipper** et **Théo Muller**, transmise par M. Jean Becquerel.

On sait que le noyau de ^{16}O comporte un niveau excité (le deuxième) d'énergie 6,13 MeV, de moment angulaire propre 3 et de parité impaire.

La transition de ce niveau au niveau fondamental de ^{16}O (de moment

(3) J. Blatt et V. Weisskopf, *Theoretical Nuclear Physics*, 1952, p. 89.

(*) Séance du 29 juin 1953.

angulaire propre zéro, de parité paire) se fait par rayonnement γ E (3) (octopolaire électrique). On peut évidemment s'attendre à une vie moyenne extrêmement courte de ce niveau excité du fait de l'énergie d'excitation élevée. Par contre, le fait que la transition est octopolaire peut jusqu'à un certain point atténuer ce premier effet. Il a paru intéressant d'essayer d'obtenir tout au moins une limite supérieure de la vie moyenne de ce niveau.

Il est assez difficile d'estimer *a priori* cette vie moyenne car on manque pour ce calcul de données relatives à la constitution du noyau. Aussi tout renseignement sur la probabilité de transition d'un état excité peut contribuer à éclairer nos connaissances. Une valeur grossièrement approximative peut être recherchée dans l'application de la formule de Weisskopf. Bien entendu ^{16}O excité se trouve assez loin des conditions d'application de cette formule. Il est vrai que même dans des conditions d'application relativement bonnes les vies moyennes obtenues peuvent différer très largement de la vie moyenne réelle. A défaut d'autre guide il est cependant utile d'essayer ce calcul; on obtient ainsi en appliquant brutalement la relation donnée par Weisskopf (1) une vie moyenne de l'ordre de 10^{-10} s.

L'appareil utilisé pour la mesure de la vie moyenne est essentiellement un dispositif de coïncidences à pouvoir séparateur élevé (2). On peut espérer obtenir assez facilement une période supérieure ou égale à 10^{-9} s et sans doute aussi avec des précautions particulières des périodes inférieures à 10^{-9}s,

Ce pouvoir de résolution est élevé mais encore assez loin de la valeur de la période donnée par la formule de Weisskopf. Cependant étant donné l'incertitude de cette formule et d'autre part l'intérêt qu'il y a à avoir simplement une limite supérieure de la période, nous avons tenté la mesure.

C'est la première fois, croyons-nous, que l'on s'attaque par la méthode des coïncidences à la vie moyenne d'un niveau obtenu dans une réaction nucléaire. On sait le succès déjà remporté par cette méthode dans les cas de corps radioactifs qui aboutissent à des niveaux excités. Ce sont sans doute les difficultés d'application aux réactions nucléaires qui font qu'elle n'a jamais été utilisée jusqu'ici. La difficulté principale provient probablement des coïncidences fortuites qui même lorsqu'elles sont relativement peu nombreuses peuvent gêner beaucoup l'application de la méthode.

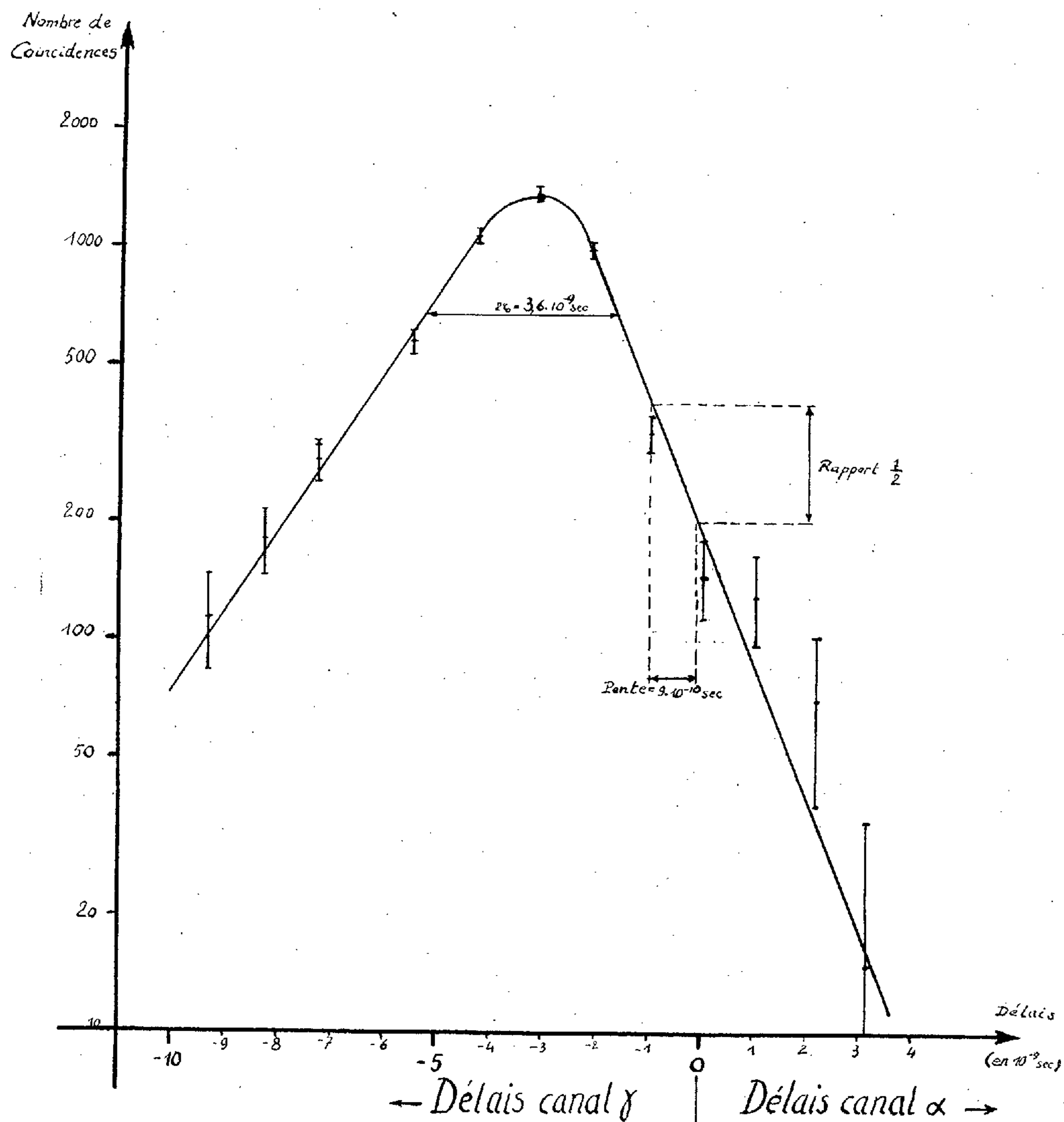
On a utilisé la réaction classique $^{19}F + p - \alpha$; on s'est placé à la résonance bien connue de 340 keV (3); on a étudié les coïncidences α-γ. On

(1) Blatt et Weisskopf, *Theoretical Nuclear Physics*, p. 627.

(2) Ce dispositif est étroitement inspiré de celui de Bell et Petch, *Phys. Rev.*, **76**, 1949, p. 1409; *Canad. J. Phys.*, **30**, 1952, p. 35.

(3) Barnes, French et Devons, *Nature*, **166**, 1950, p. 145; Arnold, *Phys. Rev.*, **79**, 1950, p. 170.

trace de la manière classique le nombre de coïncidences en fonction du délai introduit artificiellement entre α et γ (*fig.*). Sur la courbe il faut porter principalement l'attention sur la pente des ailes. La pente est moins



Courbe de résolution α-γ $^{16}O^{*}$ (6, 13 MeV).

forte du côté délai γ, ce qui provient de la dispersion des vitesses des particules α. C'est la pente relative aux photons γ qui importe. Cette pente correspond à une décroissance de moitié pour un délai de $9{,}0 \pm 1.10^{-10}$ s.

Nous en concluons que la période (demi-vie) du niveau excité en question de ^{16}O est inférieure ou égale à 10^{-9} s.

RADIOACTIVITÉ. — *Détermination de l'âge absolu d'une pechblende du gisement filonien de la Crouzille dans le massif granulitique de St-Sylvestre, au Nord de Limoges.* Note (*) de M. **André Demay**, transmise par M. Emmanuel de Margerie.

L'âge a été déterminé par trois méthodes, celle des teneurs relatives en U, Th et Pb radiogénique et celles des rapports $^{207}Pb/U$ et $^{207}Pb/^{206}Pb$. Les âges apparents sont, en millions d'années, 146, 147, 157. Si l'on admet une perte de radon de 0,5 %, ces nombres deviennent 147, 147, 148. L'âge réel le plus probable est de 147 millions d'années.

Cette détermination d'âge absolu est la première publiée en France; mais au Commissariat à l'Énergie atomique, M. Chervais a effectué, avec M. Roth, quelques déterminations, qui figurent dans une communication intérieure du Commissariat et seront publiées ultérieurement.

La pechblende étudiée provient d'un échantillon qui m'a été remis en 1950 par M. Geffroy, de la part de M. Roubault, Chef du Service géologique, à l'Énergie atomique. Il a été prélevé dans le filon de la Crouzille, au niveau — 30. Après des séparations mécaniques, faites à mon laboratoire, le plomb a été dosé et séparé à l'état de carbonate par M. Charlot, à l'École de Physique et Chimie. L'uranium a été dosé par M. Huré, à l'Énergie atomique, dans le Service dirigé par M. Guéron, à partir d'une solution que je lui avais remise. Le thorium a été dosé par Mlle Béziers, sous la direction de M. Lepape, à l'École de Physique et Chimie. Enfin l'analyse isotopique du plomb a été effectuée à l'Énergie atomique par M. Roth. Les résultats sont les suivants :

U........	56,5 %	Analyse isotopique du plomb	^{204}Pb......	0,0595 ± 0,0005
Th........	0,06 %		^{206}Pb......	100
Pb........	1,20 %		^{207}Pb......	5,66 ± 0,02
			^{208}Pb......	1,92 ± 0,06

a. Détermination de l'âge de la pechblende par les teneurs en U, Th *et* Pb *radiogénique.* — Il y a lieu de tenir compte d'abord de la présence d'une petite quantité de plomb ordinaire, décelée par la teneur en ^{204}Pb. La correction basée sur une teneur aussi faible serait très imprécise. Elle permet pourtant une première approximation, qui indique 4 % de plomb ordinaire dans le plomb total et un âge de $144,4 \cdot 10^6$ années.

La faible teneur de l'échantillon en thorium permet, à partir de cette première approximation, un calcul plus précis. Il suffit de calculer, pour cet âge, le pourcentage de ^{208}Pb provenant du thorium, par rapport au ^{206}Pb provenant de ^{238}U, puis par différence le pourcentage de ^{208}Pb contenu dans le plomb

(*) Séance du 29 juin 1953.

ordinaire. Celui-ci, en proportion bien plus forte que le ^{204}Pb, permet alors de calculer de manière précise le ^{206}Pb et le ^{207}Pb contenus dans le plomb ordinaire, d'après la composition isotopique d'un plomb ordinaire d'âge voisin. J'ai adopté les nombres publiés par MM. Nier, Thompson et Murphey pour une galène de Przibram en Bohême, dont l'âge est d'environ 215.10^6 années. D'après ce calcul, le plomb total contient 3,3 % de plomb ordinaire, au lieu de 4 % dans la première approximation; la teneur de l'échantillon en plomb radiogénique est ainsi ramenée à 1,16 %. D'après les teneurs en U total et Th, en utilisant les courbes publiées par M. Frans E. Wickmann en 1943, l'âge est de 146.10^6 années.

Si l'on adopte la composition isotopique du plomb d'un gisement de plomb tertiaire, publiée par M. A. O. Nier et dont l'âge est d'environ 60.10^6 années, on obtient, pour le pourcentage de plomb ordinaire, le même nombre de 3,3 % et par suite le même âge de 146.10^6 années.

b. Détermination de l'âge de la pechblende par le rapport $^{207}Pb/^{206}Pb$. — Les pourcentages de ^{206}Pb et ^{207}Pb contenus dans le plomb ordinaire étant déterminés, comme il est indiqué ci-dessus, d'après la composition isotopique du plomb ordinaire d'une galène de 215.10^6 années, il est possible de calculer par différence le ^{206}Pb et le ^{207}Pb radiogéniques. J'ai obtenu ainsi $^{207}Pb/^{206}Pb = 4{,}93.10^{-2}$. Les courbes de M. F. E. Wickman (1939 et 1943) donnent alors un âge de 157.10^6 années.

Avec le plomb tertiaire, évoqué plus haut, de 60.10^6 années, le rapport est $4{,}94.10^{-2}$ et l'âge 162.10^6 années. Le nombre le plus probable pour l'âge apparent suivant cette méthode est donc 157.10^6 années.

c. Détermination de l'âge de la pechblende par le rapport $^{207}Pb/U$ *naturel.* — J'ai utilisé pour cette détermination, après soustraction du ^{207}Pb contenu dans le plomb ordinaire, une formule logarithmique de M. N. B. Keevil, citée par M. A. Holmes en 1947, et j'ai obtenu le nombre 147.10^6 années.

Pour les trois méthodes, les données récentes de M. E. H. Fleming (1952) n'introduiraient pas de modifications appréciables.

Les âges apparents de la pechblende étudiée sont ainsi, en millions d'années, de 146, 147 *et* 157, *d'après les méthodes a, c, b.*

Suivant une remarque de M. A. Holmes, en 1947, pour d'autres déterminations, l'écart, d'ailleurs faible, des trois nombres pourrait résulter d'une perte de radon au cours de la désintégration, alors que les émanations gazeuses des deux autres chaînes ont une demi-vie trop courte pour que la perte soit appréciable. *En admettant une perte de* 0,5 % *de radon et par suite de* ^{206}Pb *radiogénique, les relations* U, Th, Pb, *déterminent* 147.10^6 *années, le rapport* $^{207}Pb/^{206}Pb$ 148.10^6 *années, enfin l'âge déduit de* $^{207}Pb/U$ *reste inchangé à* 147.10^6, *puisqu'il n'est pas modifié par les pertes de radon. Celui-ci est alors l'âge exact. Le nombre le plus probable pour l'âge réel est donc de* 147.10^6 *années.*

Ne pouvant examiner ici l'influence des erreurs de mesures, j'indiquerai

seulement que la principale cause d'erreur consiste dans les pertes pendant la durée du gisement. Pourtant l'écart très faible des nombres obtenus par la première et la troisième méthode, l'écart de 11.10^6 années pour la seconde et la possibilité de supprimer cet écart en admettant une perte de radon de 0,5 % donnent l'impression d'une détermination assez sûre.

L'âge de 147.10^6 années correspond au début du Jurassique ou à la fin du Trias. D'après ce nombre, le filon est nettement plus jeune que la granulite, dont l'âge, pour des raisons géologiques, est d'au moins 200.10^6 *années.* En raison des remaniements toujours possibles dans un filon, la pechblende, dans d'autres parties du même filon, peut avoir un âge différent.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude du comportement diélectrique du cyclohexanol à basse température.* Note de Mme **Lydia Reinisch**, présentée par M. Jean Cabannes.

En mesurant la chaleur spécifique du cyclohexanol, Kelley (1) a trouvé en 1929 que, si la température diminue *lentement*, la phase « haute température » (ph. H. T.) du cyclohexanol solide se transforme en phase « basse température » (ph. B. T.) vers —10°C, tandis qu'un abaissement brusque de la température fige la ph. H. T. jusqu'à la température de l'air liquide; lorsqu'on élève ensuite lentement la température, cette phase se transforme en ph. B. T. vers —113°C.

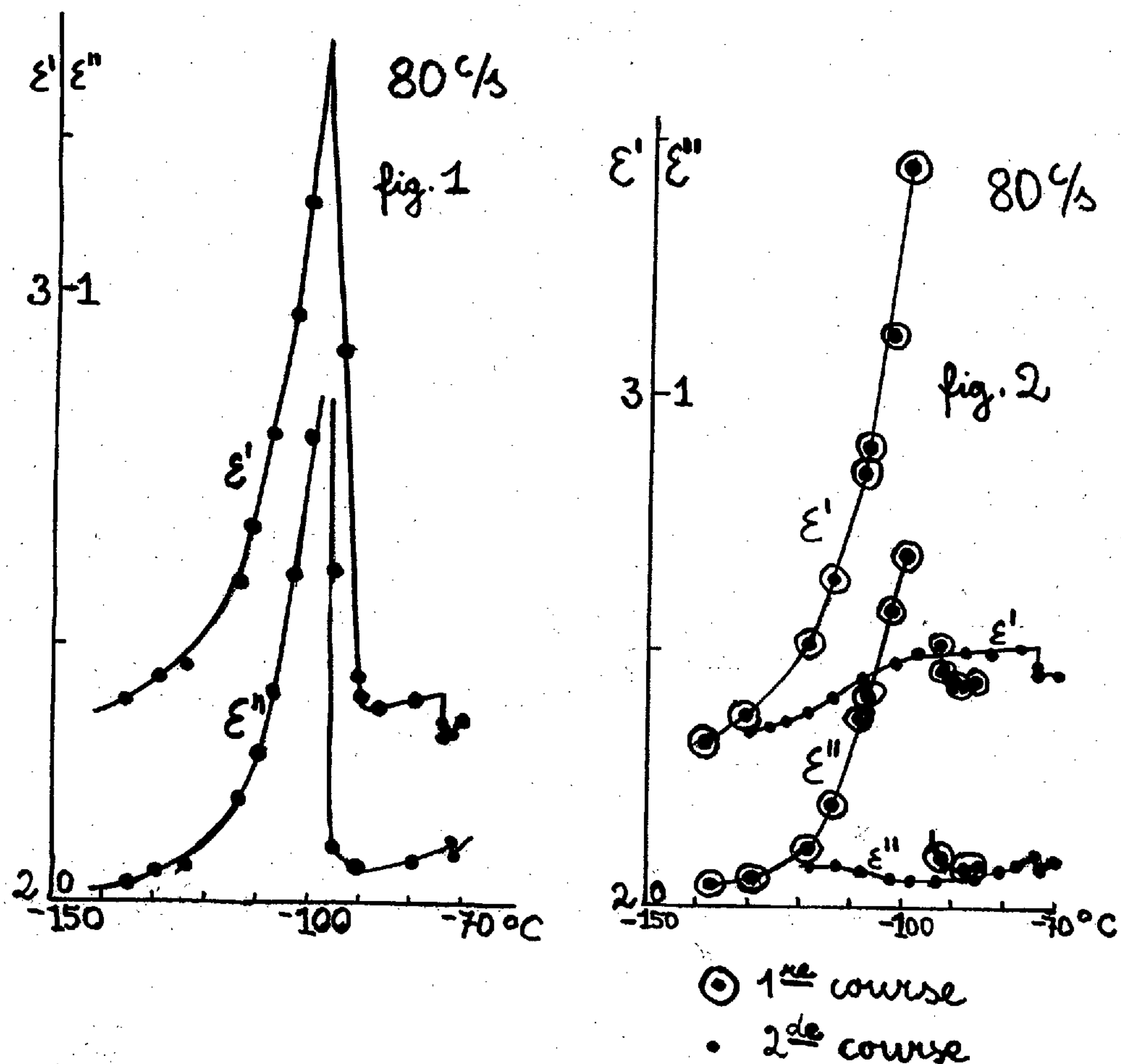
Nos recherches ont eu pour but de voir dans quelle mesure cette évolution se traduit par des anomalies de la constante diélectrique complexe $\varepsilon = \varepsilon' + i\varepsilon''$. En 1935, White et Morgan (2) ont fait des mesures de ε' et de ε'' à plusieurs fréquences mais jusqu'à —70°C seulement.

Expérience n° 1. — Abaissement rapide de la température jusqu'à —190°C, suivie d'un lent réchauffement (1° par 6 mn). On observe dans le diagramme $\varepsilon' = f(T)$ et $\varepsilon'' = f(T)$ pour toutes les fréquences de mesure ($80\,c/s < f < 12\,kc/s$) un brusque maximum de ε' et de ε'' vers —96° ± 1°C, cette température restant remarquablement fixe pour des expériences effectuées dans les mêmes conditions (*fig.* 1). A —96°C également la courbe de la variation de la température en fonction du temps présente un palier, indiquant par là l'existence à cette température d'une transformation de phase avec chaleur latente, c'est à dire du 1er ordre. Cette interprétation est corroborée par l'aspect des courbes ε' et ε'' en fonction de la fréquence. D'autre part, lorsqu'on trace le diagramme de Cole et Cole (ε'' en fonction de ε'), on obtient des droites pour des températures inférieures à —96°C et les cercles classiques pour des températures immédiatement supérieures. Lorsque la température continue à monter,

---

(1) *J. Amer. Chem. Soc.*, **51**, 1929, p. 1400.
(2) *J. Amer. Chem. Soc.*, **57**, 1935, p. 2071.

l'interprétation des courbes ε' et ε'' en fonction de la température d'une part et en fonction de la fréquence d'autre part devient plus malaisée; des états métastables ou éventuellement des mélanges de plusieurs phases semblent se produire. En résumé, cette première expérience indique l'existence d'une phase stable au-dessous de — 96°C et celle d'une autre phase stable de — 96°C à — 73°C environ.



Expérience n° 2. — Afin d'étayer l'interprétation précédente nous avons opéré comme suit : abaissement rapide de la température jusqu'à — 190° C suivie d'une augmentation lente jusqu'à — 85° C (première course); puis brusque refroidissement à — 190° C, suivi à nouveau d'un lent réchauffement (seconde course). Dans ces conditions les résultats précédents restent valables pour la première course, tandis qu'aucun point de transformation n'apparaît dans la seconde course, aussi bien en ce qui concerne les courbes ε' et ε'' en fonction de la température (*fig.* 2) et de la fréquence, que les diagrammes de

Cole et Cole correspondants qui restent circulaires pour toutes les températures. Nous en concluons — et ceci est en accord avec l'interprétation de Kelley — que la phase stable entre — 96° C et — 73° C est la ph. B. T., et que la ph. H. T. peut être reconduite à l'état métastable jusqu'à — 190° C.

Expérience n° 3. — Pour déceler la transformation thermodynamique de la ph. H. T. en ph. B. T. nous avons procédé à un abaissement lent de la température. Aucune anomalie n'a été constatée à — 10° C. La chute brusque de ε' a commencé vers — 64° C et n'était pas encore terminée à — 85° C. ε'' présentait un maximum aigu vers — 64° C. Cet étalement apparent de la transformation sur une vingtaine de degrés semble être l'effet d'une vitesse encore trop grande de refroidissement : lorsque celle-ci devient de plus en plus lente le domaine de la transformation se resserre de plus en plus; il ne s'agit donc pas d'une transformation « diffuse ».

Expérience n° 4. — Rapide abaissement de la température jusqu'à — 85° C puis stationnement à cette température. Bien que nous ayons dépassé la transformation thermodynamique à — 64° C, il y a changement de la ph. H. T. en ph. B. T. Ceci confirme qu'immédiatement au-dessus de — 96° C seule la ph. B. T. est stable.

L'accord qualitatif avec les expériences de Kelley est donc satisfaisant. L'écart entre les températures de transformation (— 113° C chez Kelley) contre — 96° C trouvé par nous peut provenir de la pureté de l'échantillon et du mode opératoire. Notre produit nous était fourni par la maison Merka et avait un point de fusion de $+ 23°$ C $\pm 0{,}5°$ et un indice $n_D^{22} = 1{,}463217$.

Remarque. — Les valeurs numériques de ε' et de ε'' ne sont pas significatives ici; seules ont un sens les variations de ces grandeurs.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur l'idéalité du système binaire nitrate d'argent, nitrate de potassium.* Note (*) de MM. **Yves Doucet** et **J.-Adrien Le Duc**, présentée par M. Eugène Darmois.

La courbe cryométrique du nitrate de potassium dissous dans le nitrate d'argent fondu, décrite précédemment, est complétée par celle du nitrate d'argent dissous dans le nitrate de potassium fondu. On trouve que le mélange est idéal à toutes les concentrations. L'eutectique se produit à 125°C pour 47,5 g NO_3K et 100 g NO_3Ag.

Dans une Note précédente [1] nous avons indiqué que les solutions de nitrate de potassium dans le nitrate d'argent fondu étaient « idéales » en ce sens que les abaissements cryométriques suivent la loi de Schröder-Le Chatelier-Van Laar, jusqu'à la molarité $m = 3{,}65$ très voisine de la concentration

---

(*) Séance du 22 juin 1953.

(1) *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1018.

eutectique. La fraction molaire du solvant est alors environ 0,6. Si le mélange est vraiment idéal, il doit l'être aussi pour les valeurs de N_1 allant de 0,6 à zéro.

Pour s'en assurer nous avons fait la cryométrie du nitrate d'argent dissous dans le nitrate de potassium. Ce sel fond à 334°,17 d'après nos mesures au couple chromel-alumel. La chaleur de fusion L=2572 fournie par la bibliographie (²) concorde avec la valeur déduite de la constante cryométrique, 28,9 que nous avons trouvée.

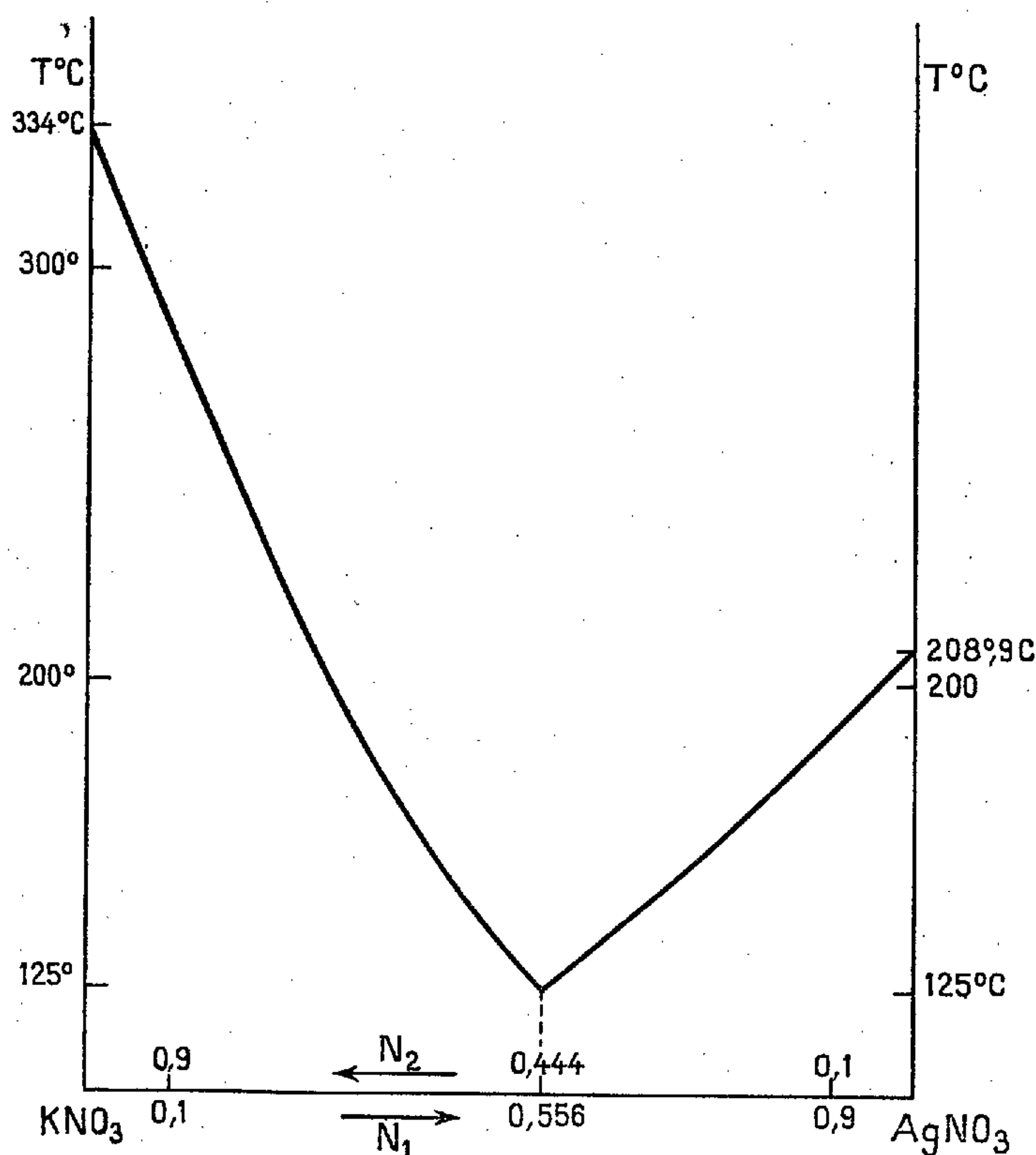


Diagramme binaire $AgNO_3$—KNO_3 (*en abscisses :* les fractions molaires).

Les points expérimentaux se placent sur la droite log $N_2 = f(1/T)$ jusqu'à $m = 4$ environ, puis se situent légèrement au-dessus à cause du terme correctif en ΔC qui devient influent.

L'identification des valeurs expérimentales de log N_1 et log N_2 avec les valeurs théoriques, permet de fixer la grandeur de ΔC. Le *Handbook of Chemical Physics* donne 0,332 á 380°C puis 0,214 à 0° et 0,240 à 100°. Si l'on admet 0,27 vers 300° on retrouve bien la valeur expérimentale de 5,5 cal/mole, en ce qui

(²) Goodwin et Kalmus, *Phys. Rev.*, **28**, 1909, p. 1.

concerne le nitrate de potassium. Pour le solvant nitrate d'argent on adopte $C = 7$ cal/mole, résultant des chaleurs spécifiques 0,146 à 50° et 0,187 à 250°. Nous prenons pour L la valeur 2937 plus récente ([3]) que celle donnée dans la Note précédente, et qui correspond d'ailleurs à une entropie de fusion de 6 en parfait accord avec le critère de dissociation de G. Sutra.

En résumé les deux tronçons de la courbe de fusion du système binaire $NO_3Ag - NO_3K$ ont pour équation :

$$\log_{10} N_1 = 1{,}330 - \frac{640{,}9}{T} + 7\ \varepsilon(T),$$

$$\log_{10}(1 - N_1) = 0{,}920 - \frac{558{,}4}{T} + 5{,}5\varepsilon(T).$$

Le solution est idéale quelles que soient les concentrations respectives des deux sels.

La valeur expérimentale du point eutectique est : température 125°C, concentration $N_1 = 0{,}556$ soit 47,5 g de nitrate de potassium pour 100 g de nitrate d'argent.

On voit qu'il n'est pas très éloigné de l'équimolarité, c'est sans doute le « sel double » que signalait Retgers en 1889.

Pour expliquer l'idéalité d'un mélange de sels totalement dissociés, dans lequel les forces interioniques sont très grandes il semble qu'il faut faire appel à la thermodynamique statistique et envisager l'entropie configurationnelle. Le rayon des ions K^+ est 1,33 Å et celui des ions Ag^+ 1,26 Å. Si, au point de vue du nombre de complexions, les N_1 molécules de nitrate d'argent sont indiscernables des N_2 molécules de nitrate de potassium, on trouve pour l'entropie de mélange :

$$S = - RN_1 \log N_1 - RN_2 \log N_2.$$

C'est précisément celle des solutions idéales. La solution de nitrates est donc au moins « régulière ». De plus, les ions Ag^+ et K^+, de mêmes dimensions sont tous deux monovalents. Si les interactions ne changent pas en remplaçant un ion Ag^+ par un ion K^+, l'énergie interne de mélange est nulle.

Ainsi on trouve des exemples de solutions idéales, non seulement parmi les composés organiques analogues, mais même parmi des sels totalement dissociés.

ÉLECTROCHIMIE. — *Sur la cryoscopie de la mannite, de l'acide borique et du métaborate de lithium dans le chlorure de calcium hexahydraté.* Note (*) de M. **Serge Maes**, présentée par M. Eugène Darmois.

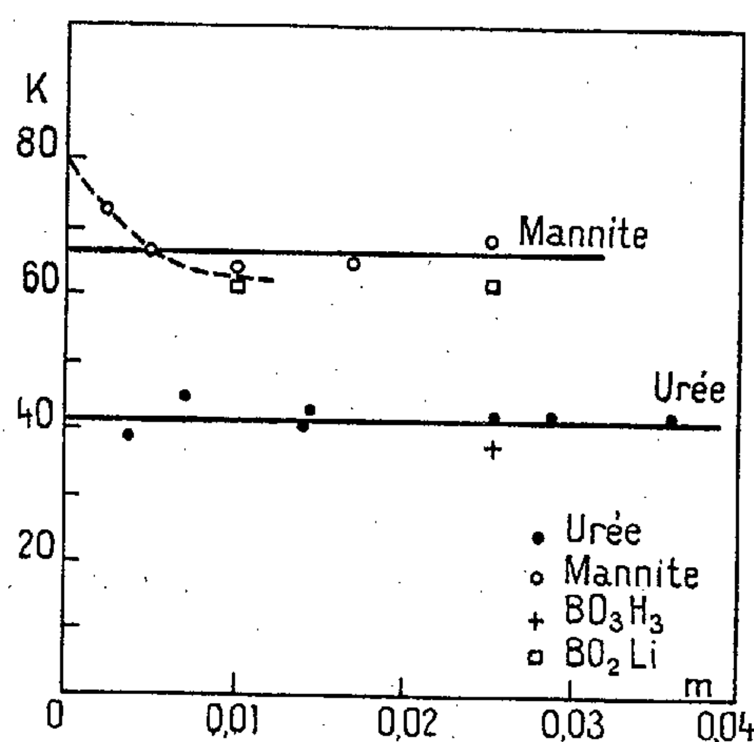
Des études cryoscopiques utilisant le chlorure de calcium hexahydraté

([3]) N.-A. Lange, *Handbook of Chem.*, 1951, p. 1509.

(*) Séance du 29 juin 1953.

comme solvant ont été effectuées par de nombreux auteurs (¹); en particulier Chalin a déterminé sa constante cryoscopique (41,5 à 5 %). On a étudié dans ce solvant la mannite, l'acide borique et le métaborate de lithium, cette étude devant permettre ensuite celle des mélanges mannite-acide borique et mannite-BO_2Li et des complexes qu'ils forment. On a utilisé la méthode de Raoult, les abaissements étant mesurés au 1/100°, et le thermostat réglé au 1/20°.

Point de fusion du $Cl_2Ca, 6H_2O$. — Les tables critiques donnent 29°,92 (²), alors que Livingstone a trouvé 29°,48. On a fait de nouvelles déterminations sur de nombreux échantillons préparés par voie humide (³) et analysés par titrage direct au NO_3Ag avec virage au CrO_4K_2, ce qui permet une précision de 2 %. Après de nombreux essais on arrive à un produit de composition



centésimale 50,5 ± 1 % (valeur théorique 50,7 %). On trouve alors de façon reproductible un point de fusion de 29°,35 ± 0°,05. Compte tenu des erreurs d'analyse, le cristal ayant une composition en fait comprise entre 5,81 et 6,29 H_2O, écart qui entraîne d'après Lidbury un abaissement de 0°,10 ou 0°,20, on a donc pour point de fusion de l'échantillon, ramené à $6H_2O$, au minimum 29°,30 et au maximum 29°,60 (erreur de lecture comprise). Ce résultat confirmerait plutôt la valeur de Livingstone. Par la suite on a toujours déterminé le point de fusion du solvant pur avant chaque expérience et mesuré les abaissements à partir de celui-ci.

Constante cryoscopique. — On a déterminé à nouveau cette constante à l'aide de l'urée. La courbe $K = f(m)$ $(K = \Delta\theta/m)$ est une droite parallèle à l'axe des m de cote moyenne 41,5 (*fig.* 1). En bon accord avec Chalin on prendra donc

(¹) *Voir* LIVINGSTONE, *Z. für Anorg. Chem.*, 55, 1907, p. 261 et CHALIN, *D. E. S.*, Paris, 1932.

(²) LIDBURY, *Z. für Anorg. Chem.*, 39, 1901, p. 453 (valeur donnée à ± 0°,15).

(³) Y. DOUCET, *D. E. S.*, 1933, Paris.

41,5 à moins de 3 %. La formule de Vant'Hoff $K_0 = 0,0198T^2/L$ avec $L = 40,7$ cal-g ([4]) donne $K_0 \simeq 44,5$. La différence est importante, mais la valeur de L est douteuse, car cette très ancienne mesure porte sur des cristaux fondant à 28°,5. La valeur de L calculée en partant de $K_0 = 41,5$ serait $L = 43,7 \pm 1,3$ cal-g.

Acide borique. — L'acide borique se dissous très difficilement; il est nécessaire de passer à l'étuve à 100° durant plusieurs heures. Aussi a-t-on effectué une seule mesure : pour 1/40e de mole %, on trouve $\Delta\theta = 0°,92$ ($K = 37 \pm 2$). On voit cependant que K est de l'ordre de grandeur de K_0. Il est donc probable que l'acide borique a en solution dans le Cl_2Ca, $6H_2O$, comme dans l'eau la formule BO_3H_3 et n'est que peu dissocié.

Métaborate de lithium. — La dissolution est encore très difficile, on a pu réaliser deux concentrations différentes. En admettant la formule BO_2Li, on trouve pour

1/40e de mole % : $\Delta\theta = 1,52$, $K = 61$ (à 3 %)

et pour

1/100e de mole % : $\Delta\theta = 0,61$, $K = 61$ (à 8 %).

Les concentrations sont encore trop fortes pour qu'on puisse extrapoler avec quelque certitude vers les dilutions infinies. Pourtant il n'y a aucune raison d'exclure la formule BO_2Li avec dissociation binaire comme dans l'eau ([5]).

Mannite. — La dissolution en est facile; le tableau ci-dessous résume les résultats.

m.	Δθ.	K.	$\frac{\Delta K}{K}$ (%).
0,0025	0,18	72	30
0,005	0,33	66	15
0,01	0,63	63	8,5
0,017	1,095	64,5	5
0,025	1,69	67,5	3,5

La courbe $K = f(m)$ est donnée avec celle de l'urée. On peut admettre que c'est une droite horizontale de cote $K = 66$ (droite en trait plein). Ce résultat est anormal, contrairement à ce que l'on trouve par cryoscopie aqueuse ([6]). K est nettement trop fort, K/K_0 ne tend pas vers 1 quand *m* tend vers zéro; on pourrait même admettre, étant donné le manque de précision des premiers points, que K/K_0 tend vers 2, K_0 vers 80 quand *m* décroît (courbe en pointillé). Il est remarquable que les alcools déjà étudiés par cryoscopie dans le Cl_2Ca, $6H_2O$ ont tous donné des résultats plus ou moins anormaux (Chalin pour

---

([4]) Person, *Ann. de Chim. Phys.* (3), **27** 1849, p. 251.

([5]) Menzel, *Z. Anorg. Chem.*, **164**, 1927, p. 1.

([6]) Arrhenius, *Z. Phys. Chem.*, **1**, 1888, p. 491.

l'alcool méthylique trouve K tendant vers 47,5 quand m décroît; Livingstone trouve également des anomalies pour l'alcool éthylique, le glycol et la glycérine, cependant pour ces trois corps K tend vers K_0 quand m décroît). Il est remarquable aussi que, parmi les complexes Cl_2Ca-polyols, Grün ([7]) signale l'existence d'un triglycérine-Cl_2Ca. On est ainsi amené à l'hypothèse d'une combinaison complexe mannite-Cl_2Ca. Grün n'en indique pas, cependant il cite une combinaison $3C_6H_{14}O_6 - 2Ca(OH)_2$. Il y a probablement équilibre entre le solvant, la mannite et le complexe.

En résumé, si certains alcools se comportent anormalement en cryoscopie dans $Cl_2Ca, 6H_2O$, cela peut être dû à la formation de complexes entre eux et le solvant.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur le pouvoir oxydant de la montmorillonite*. Note (*) de MM. **Jean-Michel Bloch**, **Jacques Charbonnelle** et **Fernand Kayser**, présentée par M. Paul Lebeau.

Il a déjà été signalé à plusieurs reprises ([1]), ([2]) que la montmorillonite donne des réactions colorées intenses lorsqu'elle est traitée par différents réactifs incolores susceptibles d'être adsorbés par ce minéral argileux (benzidine, diphénylamine, leucobases, etc.).

Les diverses colorations observées ont pu être rapportées à une oxydation des réactifs, imputable, soit à la présence d'ions ferriques libres dans les argiles naturelles ([3]), soit aux atomes d'oxygène tapissant la surface de la montmorillonite ([4]), soit à l'air ambiant.

Nous avons cherché à montrer que ces réactions sont dues à la présence de fer ferrique à l'intérieur de la charpente cristalline de la montmorillonite, où il remplace partiellement l'aluminium. La réduction de Fe^{+++}, sous l'influence des corps organiques réduits adsorbés, ne semblait pas impossible *a priori*, puisque Brindley ([5]) a pu réduire le fer ferrique de la chamosite grâce à un mélange d'hydrogène et de vapeur d'eau à 460°.

Nous employons une montmorillonite extraite de la terre de Taourirt, purifiée par supercentrifugation et électrodialyse, puis traitée par l'éther de

---

([7]) *Berichte*, **43**, 1910, p. 1291 et *Monatschefte* **37**, 1916, p. 219.

(*) **Séance du 29 juin 1953.**

([1]) F. Kayser et J. M. Bloch, *Bull. Soc. Chim.*, M, 1951, p. 488; *Chimie et Industrie* (sous presse).

([2]) E. A. Hauser et M. B. Leggett, *J. Amer. Chem. Soc.* **62**, 1940, p. 1811; R. C. Mielenz et M. E. King, *Amer. Soc. Testing Mater. Proceed.*, **51**, 1951, p. 1212

([3]) J. B. Page, *Soil Sc.*, **56**, 1943, p. 273.

([4]) E. A. Hauser, D. S. Le Beau et P. P. Pevear, *J. Physic. Colloid Chem.*, **55**, 1951, p. 68.

([5]) G. W. Brindley et R. F. Youell, *Mineral. Mag.*, **30**, 1953, p. 57.

pétrole dans le vide pour éliminer l'oxygène occlus ou adsorbé ([1]). Ce minéral contient 2,00 g pour 100 g de fer total, dont 0,13 g de Fe^{++}.

Le dosage de Fe^{++} est effectué, après destruction fluorhydrique du minéral, en atmosphère de CO_2, par MnO_4K 0,1 n, ou par dosage colorimétrique, par l'orthophénantroline ([6]). Le dosage du fer total se fait, après destruction fluorhydrique ou fusion alcaline, par réduction de Fe^{+++}, puis manganimétrie.

Nous avons montré en premier lieu que les réactions d'oxydation ayant lieu à la surface de la montmorillonite s'accompagnent bien de la réduction du Fe^{+++} intracristallin :

Lorsque la *benzidine* se fixe sur la montmorillonite et se transforme en « bleu de benzidine », Fe^{++} peut atteindre jusqu'à 1,41 g pour 100 g de montmorillonite.

Après adsorption du *tétraméthyldiaminodiphénylméthane*, ou hydrocarbure de Mischler, suivie d'une oxydation et de l'apparition d'une teinte bleue intense, les dosages montrent que le taux de Fe^{++} augmente régulièrement, et, partant de 0,13 g, peut atteindre 1,48 g %, suivant la quantité de corps coloré formé.

Après adsorption et oxydation de la *leucobase du vert Malachite*, on trouve de 0,75 à 1,51 g de Fe^{++} %.

Nous avons cru bon de montrer que cette réduction de Fe^{+++} intracristallin n'est pas un artefact provenant des conditions dans lesquelles on dose Fe^{++}. On pouvait en effet supposer que c'est la destruction fluorhydrique qui provoque la réduction du fer, d'autant plus que la base organique non oxydée peut coexister, sur la montmorillonite, avec le corps coloré. Pour éliminer cette hypothèse, nous avons chauffé, pendant deux heures, 15 g d'alun de fer, 10 g d'acide fluorhydrique, et 0,20 g d'hydrocarbure de Mischler, dans les conditions du dosage. Nous trouvons au maximum 0,0003 g de Fe^{++} formés dans ces conditions, ce qui prouve que l'acide employé complexe Fe^{+++} et l'empêche de réagir éventuellement sur le corps organique, après destruction du minéral argileux.

Nous avons ensuite cherché s'il existait une relation stœchiométrique entre Fe^{++} formé et la quantité de corps organique qui s'est oxydé au contact de la montmorillonite. Si la formation de colorant est bien due à la réduction de Fe^{+++} contenu dans la montmorillonite, il doit apparaître deux Fe^{++} par molécule de colorant. Or le dosage du corps coloré formé s'est avéré difficile, car il est impossible à éluer. Le sulfate ferreux, le chlorure stanneux, le trichlorure de titane réagissent difficilement dans ces conditions. Aussi avons-nous effectué cette détermination grâce à la méthode colorimétrique par réflexion au photocolorimètre Toussaint, en comparant la montmorillonite colorée et séchée

---

([6]) G. Charlot et D. Bézier, *Méthodes modernes d'analyse quantitative*, Masson, Paris, 1949.

à une gamme étalon constituée par l'argile ayant fixé des doses croissantes de corps organique oxydé. Le tableau ci-dessous indique, pour la quantité de colorant formé, d'une part la quantité de Fe^{++} qui devrait apparaître, et d'autre part celle qui a été trouvée par l'analyse :

	Poids de colorant formé (en gramme pour 100 g de montmorillonite).	Poids de Fe^{++} apparu	
		calculé.	dosé.
Vert Malachite	0,6	0,2	0,3
» »	1,2	0,4	0,5
» »	3,0	1,0	1,2
Violet hexaméthylé	4,3	1,3	1,5
» »	6,5	1,9	1,8

Ces valeurs montrent qu'il y a bien un rapport entre les quantités de Fe^{++} apparu et de corps oxydé formé. La concordance n'est certes pas parfaite, mais, compte tenu de l'imprécision des dosages par réflexion du corps coloré, elle est très satisfaisante. On voit que presque tout le fer (1,8 + 0,13, soit 1,93 g sur les 2 g préexistants) a été réduit par action des corps organiques, ce qui explique que l'on ne trouve que 6,50 g, soit 35 méquiv. pour 100 g, au maximum, de corps oxydé, alors que la capacité d'échange de notre montmorillonite est de 93 méquiv. pour 100 g.

En résumé, la formation de produits d'oxydation par adsorption de bases organiques sur la montmorillonite paraît bien due à la réduction, par ces bases, du fer préexistant à l'état ferrique dans le réseau cristallin de l'argile. Nous continuons nos recherches dans cette voie, notamment en mettant en œuvre des minéraux argileux contenant des proportions variables de fer intrastructural.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Étude statistique de la transition de la résilience en fonction de la température dans les aciers doux et extra-doux.* Note (*) de Mlle **Jeanine Ulmo**, MM. **François Bastenaire** et **René Borione**, transmise par M. Albert Portevin.

Les auteurs ont étudié le diagramme : « résilience UF—température » des aciers doux et extra-doux dans le domaine de très grande dispersion séparant les états résilients des états fragiles. La nature aléatoire du phénomène responsable de cette dispersion contraint à employer des méthodes statistiques pour déterminer la position et l'étendue du domaine de température où elle se produit.

Lorsqu'on établit le diagramme : résilience UF—température d'un acier doux ou extra-doux entre + 50° et — 100°, domaine de température à l'intérieur duquel il passe de l'état résilient à l'état fragile, on constate l'existence de trois zones distinctes : (*fig.* 1).

(*) Séance du 29 juin 1953.

1° Entre + 50° et T_1, les points expérimentaux se groupent, avec une dispersion relativement faible (en général inférieure à $\pm$ 1 kgm/cm²), autour d'une courbe haute AB. Lorsque la température décroît, la résilience et le taux de contraction latérale à fond d'entaille baissent de plus en plus rapidement tout en gardant encore des valeurs élevées au voisinage de T_1 (de l'ordre respectivement de 7 kgm/cm² et de 15 % pour un acier extra-doux). La cassure, en général entièrement à nerf pour la température de 50°, comporte des aires à grain de plus en plus étendues, qui atteignent la proportion de 90 % environ au voisinage de T_1. C'est cette zone de température qui est souvent prise en considération quand on parle de la transition de la résilience des aciers.

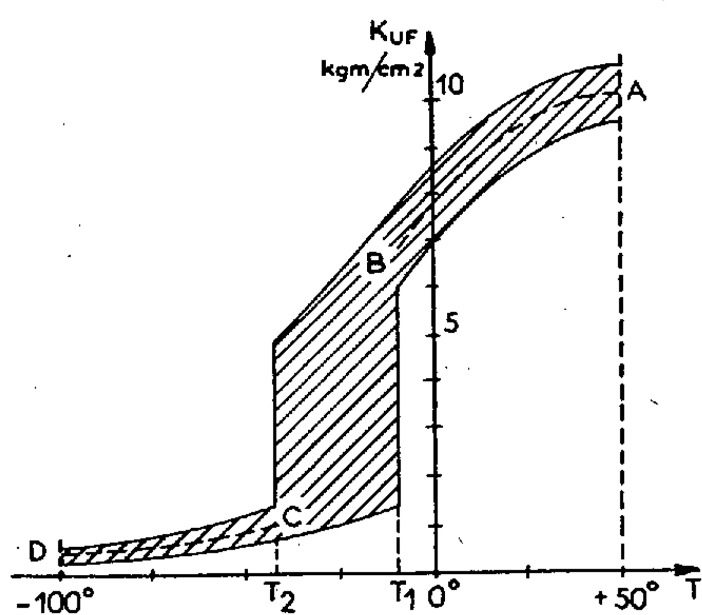


Fig. 1.

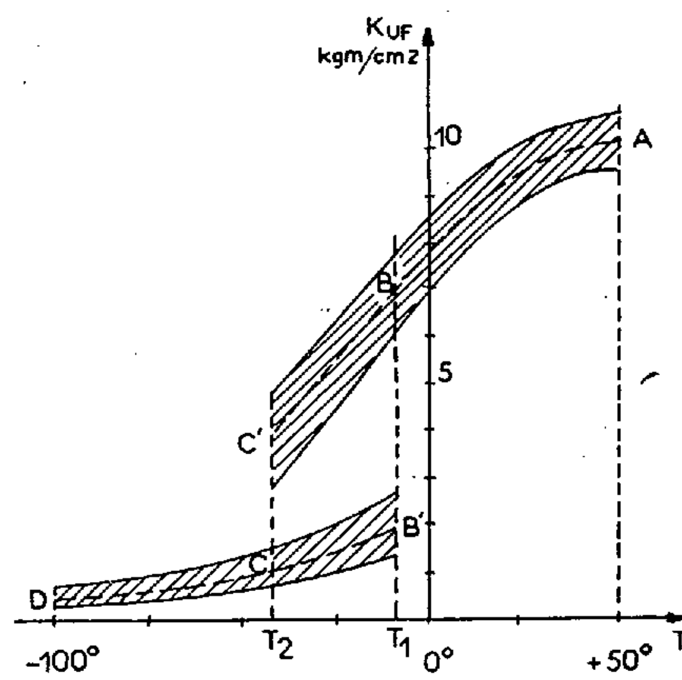


Fig. 2.

2° Dans un domaine T_1 T_2, large de 30 à 50° environ, la dispersion des points expérimentaux devient soudain très grande (les écarts peuvent atteindre 5 à 6 kgm/cm² à une même température pour les aciers extra-doux).

3° Au-dessous de T_2 les points expérimentaux se groupent avec une faible dispersion (inférieure à $\pm$ 0,5 kgm/cm²) autour d'une courbe basse CD. La résilience et le taux de contraction latérale : déjà très faibles au voisinage de T_2 (1 kgm/cm²) et 3 % environ pour un acier extra-doux), s'abaissent encore, quoique de moins en moins rapidement, au fur et à mesure que la température décroît. La cassure des éprouvettes est entièrement à grain.

C'est la zone de grande dispersion T_1 T_2 qui a été l'objet de notre étude.

Il était naturel de vérifier tout d'abord si la dispersion constatée n'était pas simplement due à l'imprécision des températures d'essai, dans un domaine où la courbe résilience-température devient très raide. Nous avons donc effectué une série d'essais à blanc, aux différentes températures du domaine + 50° — 100°; avec une éprouvette U. F. à l'intérieur de laquelle un couple thermo-électrique fin avait été soudé au voisinage de l'entaille. Des enregistrements de la température en fonction du temps, au cours de manipulations identiques à

celles qui sont effectuées pendant l'essai réel, ont permis de constater que l'écart entre la température nominale et la température vraie ne dépassait jamais 0°5. On doit donc en conclure que l'augmentation soudaine de la dispersion dans la zone T_1 T_2 est bien due à un phénomène physique et non à l'imperfection de la méthode d'essai.

Une étude statistique de la distribution des résiliences individuelles dans le domaine de température T_1 T_2 a montré (*fig.* 2) que dans ce domaine les points expérimentaux se groupent autour de deux branches de courbes BC′ et B′C qui prolongent respectivement la courbe AB des états résilients et la courbe CD des états fragiles. Les points expérimentaux rassemblés au voisinage de la branche haute BC′ correspondent à des résiliences et des contractions latérales non négligeables, variant respectivement de 7 à 4 kgm/cm² et de 15 % à 12 % environ pour un acier extra-doux, lorsque la température va de T_1^0 à T_2^0. La cassure est à grain avec liserés à nerf. Le mécanisme de la rupture se rattache nettement à celui du domaine (+ 50° C, T_1^0) et peut être qualifié de non fragile. Les points expérimentaux rassemblés au voisinage de la branche basse B′C correspondent à des résiliences et des contractions latérales faibles, variant respectivement de 2 à 1 kgm/cm² et de 6 à 3 %, lorsque la température va de T_1^0 à T_2^0. La cassure est à grain avec minces liserés à nerf. Le mécanisme de la rupture se rattache nettement à celui du domaine (T_2^0, — 100° C) et peut être qualifié de *fragile*.

Lorsque l'on essaie un grand nombre d'éprouvettes à une température du domaine $T_1^0 T_2^0$, certaines d'entre elles cassent suivant le mécanisme fragile (courbe B′C) et les autres suivant le mécanisme non fragile (courbe BC′). Si l'on trace la courbe traduisant les variations de la proportion des ruptures non fragiles en fonction de la température, on constate qu'elle est très voisine de la courbe intégrale d'une courbe en cloche de Gauss. On retrouve théoriquement ce résultat si l'on suppose que chaque éprouvette possède une température individuelle de passage brusque du mécanisme de rupture non fragile au mécanisme de rupture fragile et que ces températures de transition individuelles sont distribuées autour d'une température moyenne suivant la loi du hasard. Ceci permet à la fois de définir la zone de transition et de la caractériser en position et en étendue.

La nature aléatoire du phénomène physique contraint d'utiliser l'interprétation statistique des résultats pour l'estimation de ces caractéristiques. La méthode des probits, par exemple, permet cette estimation avec une précision que l'on peut calculer.

Ce qui précède conduit à admettre que, pour une éprouvette donnée, il existe une température, ou tout au moins une zone de température très étroite, à la traversée de laquelle on passe brusquement d'un niveau d'énergie de rupture à un autre. Nous pensons que ce phénomène pourrait être dû à

l'existence du palier de limite élastique des aciers doux qui correspond à une déformation plastique finie sous contraintes constantes. Des expériences vont être entreprises pour vérifier la validité de cette hypothèse.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Carbures se formant dans le revenu de la martensite.* Note de MM. **Jacques Pomey** et **Raymond Coudray**, présentée par M. Pierre Chevenard.

L'analyse thermomagnétique différentielle permet une étude sensible des carbures se formant dans le revenu de la martensite. Le percarbure hexagonal ε apparaît en premier lieu, mais est très instable et donne ensuite naissance au percarbure rhomboédrique ζ notablement plus stable; enfin, ce dernier à son tour se transforme très lentement en cémentite.

Comme les carbures qui apparaissent au cours du revenu de la martensite des aciers au carbone sont extrêmement fins, il n'est pas possible de les extraire par électrolyse sans altération et il convient de les étudier dans l'échantillon d'acier; mais alors leurs propriétés sont masquées par la masse de fer, qu'il s'agisse de diffraction X qui donne des raies floues et très faibles ou de thermomagnétométrie qui donne des variations étalées et de faible intensité. Dans ces conditions, la part d'interprétation est très grande et nous avons voulu y remédier.

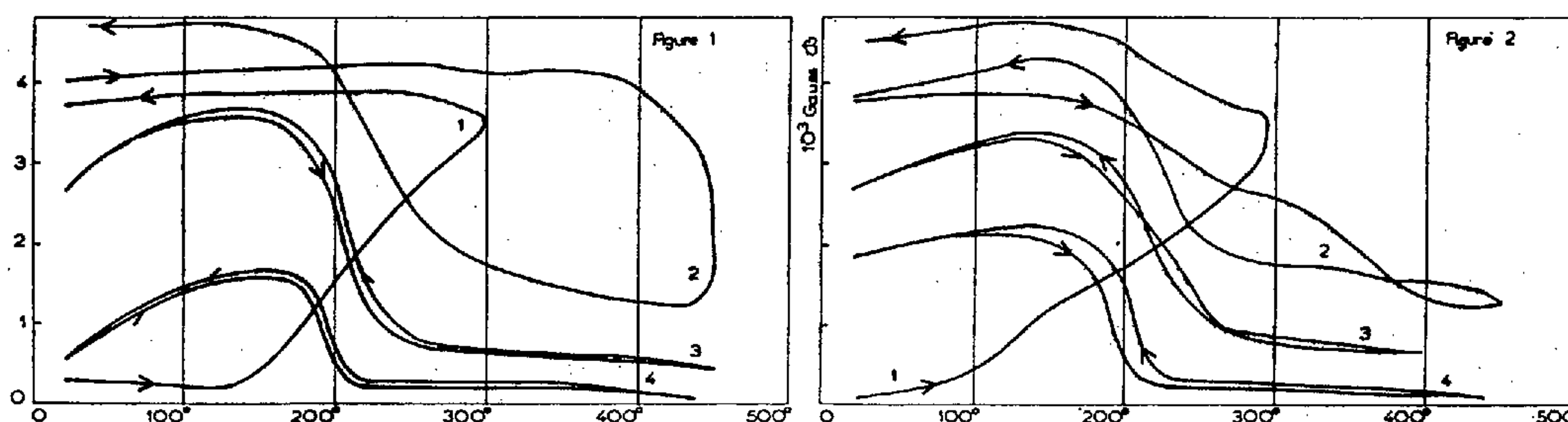
Pour améliorer la sensibilité, nous avons eu recours à une méthode thermomagnétique différentielle utilisant une balance électromagnétique à deux bobines inductrices parcourues par un courant continu et deux bobines induites montées en opposition et reliées à un fluxmètre Grassot. Dans chaque bobine est placé un four anti-inducté. L'ensemble des deux fours est astreint à suivre la même loi de chauffage à ± 1 degré près. Dans l'axe d'une bobine est placé l'échantillon de martensite à étudier et dans l'autre un étalon de fer pur. Les éprouvettes ont 140 mm de long et 8 mm de diamètre. L'intensité du champ magnétique inducteur a été réglée à 125 Oe pour correspondre au maximum d'amplitude de l'anomalie de Curie des carbures de l'acier, que l'on peut ainsi étudier *in situ* avec une très grande sensibilité.

L'austénisation et la trempe de l'échantillon sont conduites de telle manière qu'il n'y ait pas trace de carbure libre après trempe; de plus, le refroidissement est poursuivi dans l'azote liquide pour assurer l'achèvement de la transformation martensitique. Nous nous sommes assurés que le point de Curie des carbures n'est pas sensiblement modifié par le degré de finesse des carbures ni par les éléments de substitution additionnels, du moins aux températures modérées faisant l'objet de cette étude. Des essais comparatifs sur des aciers dont la trempabilité est

améliorée par du nickel pour permettre la trempe au sel étagée martensitique sans contraintes donnent, dans ces conditions, mêmes courbes thermomagnétiques que par trempe vive à l'eau sodée à — 15°, ce qui montre que nos résultats ne sont pas entachés d'erreur par magnétostriction.

Pour développer au maximum le mécanisme de la formation successive des divers carbures, nous avons été conduits à étudier l'influence des additions diverses; les résultats les plus caractéristiques ont été obtenus avec 1,4 % soit de silicium, soit d'aluminium, qui ont le même effet.

Un échantillon d'acier de composition C = 0,97, Al = 1,3, Si = 0,5, Mn = 0,15 a été austénisé à 850° trempé à l'eau, puis immergé dans l'azote liquide. Il est ensuite placé dans le thermomagnétomètre différentiel.



La figure 1 donne le résultat des cycles successifs décrits rapidement, la vitesse de chauffage atteignant 400 degrés/heure. Le revenu de la martensite se traduit au cours du chauffage du premier cycle (1) par une augmentation progressive de magnétisme jusqu'à 300°. Après refroidissement, la diffraction X montre que la matrice est redevenue cubique. Au second cycle (2), aucune variation sensible de magnétisme n'apparaît au-dessous de 380°. Entre 380 et 450°, il y a une diminution très importante du ferromagnétisme qui se poursuit au refroidissement jusqu'à 430° de manière irréversible. Dans la suite du refroidissement, le magnétisme réapparaît progressivement. Si l'on décrit un troisième cycle à 430° (non reproduit ici), on constate une parfaite réversibilité, la courbe se superposant exactement à la courbe de refroidissement précédente. Ensuite, nous avons procédé à un revenu à 500°, durée 1 h, puis à un nouveau cycle (3) à 450°, parfaitement réversible avec transformation de Curie très étalée. Ensuite nous avons effectué un revenu à 600°, durée 1 h puis un dernier cycle (4) qui met en évidence le seul point de Curie de la cémentite : 215°.

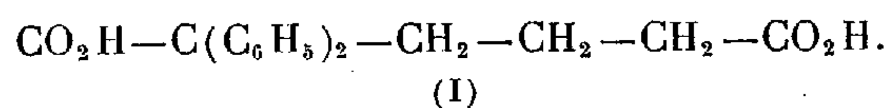
Nous interprétons ces résultats de la manière suivante : la décomposition de la martensite au-dessous de 300° donne le seul percarbure ζ hexagonal (de Hoffer); celui-ci, ferromagnétique, se décompose entre 380 et 450°

en donnant le percarbure ε orthorhombique (de Hägg) paramagnétique à ces températures. La répartition hétérogène du carbone des cristaux mixtes ζ donne une transformation de Curie très étalée, qui se précise après homogénéisation de 1 h à 500°, mais il faut pousser le revenu pour faire disparaître ce percarbure par réaction sur la ferrite avec formation de cémentite.

Nous sommes maintenant en mesure d'interpréter des cas moins nets tels que celui de la figure 2 relatif à un acier de composition C = 0,79, Ni = 1,99, Si = 0,35, Mn = 0,21 austénisé à 850°, trempé à l'eau puis immergé à l'azote liquide. On voit que le revenu à 295° donne déjà naissance à la fois au carbure ε et au carbure ζ. En règle générale, le carbure ε est moins stable que dans le cas précédent et l'évolution vers le carbure ζ plus rapide. Celle-ci est encore plus rapide dans les aciers à 0,8 C et 1 % Mn ou dans l'acier eutectoïde industriel et surtout dans l'eutectoïde fer-carbone très pur. Nous avons vu aussi que le cuivre, qui passe pour stabiliser le percarbure ε dans les catalyseurs Fisher et Tropch, a un effet stabilisant net comparable à celui du nickel. Notons enfin la grande analogie de certaines de nos courbes avec celles que donne le thermomagnétomètre de Curie sur percarbures synthétiques.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'acide αα-diphényladipique*. Note de M. **François Salmon-Legagneur** et M[me] **Cécile Neveu**, présentée par M. Marcel Delépine.

Poursuivant depuis plusieurs années des recherches sur les diacides αα-diarylés, l'un de nous a décrit ici même ([1]) ou dans le *Bulletin de la Société Chimique de France* ([2]) les modes de synthèse des acides αα-diphénylsuccinique, αα-diphénylglutarique et αα-diphénylpimélique. Il restait notamment à obtenir le terme intermédiaire entre les deux derniers de ces dérivés : l'acide αα-diphényladipique :



$$CO_2H-C(C_6H_5)_2-CH_2-CH_2-CH_2-CO_2H. \quad (I)$$

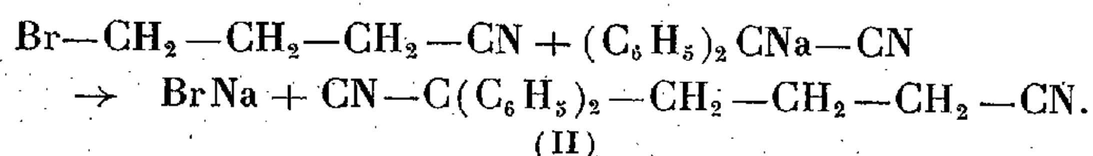
Récemment Tagmann, Sury et Hoffmann ([3]) ont décrit la préparation d'un dinitrile, d'un acide-nitrile et d'une imide αα-diphényladipique, mais n'ont pas, semble-t-il, poussé leurs recherches jusqu'à l'hydrolyse totale de ces divers produits pour obtenir le diacide correspondant.

([1]) F. Salmon-Legagneur, *Comptes rendus*, **208**, 1939, p. 1057; **213**, 1941, p. 681 et **236**, 1953, p. 2154.

([2]) F. Salmon-Legagneur, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 6e série, 1952, p. 580 et 994.

([3]) *Helv. Chim. Acta*, **35**, 1952, p. 1541.

Nous avons employé une méthode similaire à celle des auteurs suisses, en remplaçant toutefois le γ-chlorobutyronitrile par le bromocyanure de triméthylène et en faisant réagir sur ce dernier le diphénylacétonitrile préalablement sodé à l'aide de $NaNH_2$ au sein du benzène



$$\begin{array}{l} Br{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CN + (C_6H_5)_2CNa{-}CN \\ \rightarrow BrNa + CN{-}C(C_6H_5)_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CN. \\ \qquad\qquad\qquad (II) \end{array}$$

Nous avons ainsi obtenu un dinitrile diphényladipique (II), $C_{12}H_{16}N_2$ que nous avons pu isoler sous forme parfaitement cristallisée, en belles tables miroitantes de F 147-148°, après recristallisation dans l'alcool.

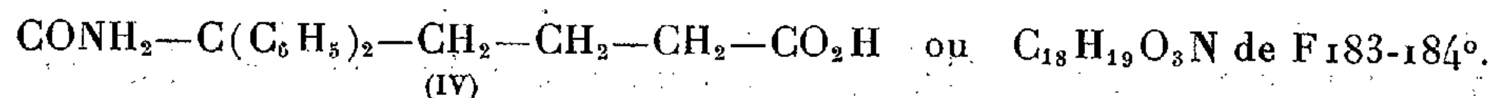
La saponification alcaline de ce dinitrile conduit alors, suivant les conditions opératoires, aux dérivés ci-dessous indiqués.

Si l'hydrolyse est effectuée à l'aide de la potasse alcoolique ordinaire, on obtient après un long temps de chauffage (30 h environ) un nitrile-amide très peu soluble dans l'éther et le benzène, vraisemblablement de formule



$$\underset{(III)}{CN{-}C(C_6H_5)_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CONH_2} \quad \text{ou} \quad C_{18}H_{18}ON_2 \text{ de F 232-233°.}$$

Si la même saponification est conduite dans la potasse propylique, on aboutit à l'acide-amide



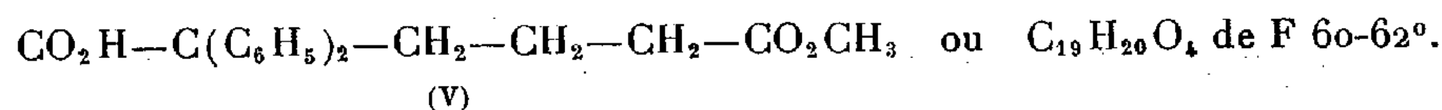
$$\underset{(IV)}{CONH_2{-}C(C_6H_5)_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CO_2H} \quad \text{ou} \quad C_{18}H_{19}O_3N \text{ de F 183-184°.}$$

Pour observer ce dernier point de fusion il faut recristalliser cet acide-amide dans l'éther anhydre, car si on le dissout dans l'alcool, même faiblement dilué, il se redépose avec 1 mol d'H_2O de cristallisation et fond alors à 105°. De plus il se transforme aisément par estérification acide dans CH_3OH en un ester-méthylique-amide, $C_{19}H_{21}O_3N$ de F 122-123°; ce qui prouve bien que la fonction acide est voisine du carbone le moins substitué.

Enfin, si l'on chauffe le dinitrile αα-diphényladipique pendant 40 h avec de la potasse glycolique à 10 %, on peut isoler avec un rendement très acceptable l'acide αα-diphényladipique cherché (I) ou $C_{18}H_{18}O_4$ de F 174-175° après recristallisation dans l'alcool à 50 %. Dans cette hydrolyse il n'y a pas intérêt, pour augmenter le rendement, à dépasser une concentration en potasse supérieure à 10 % dans le glycol, car on provoque alors une décarboxylation ou une décarbonylation partielle.

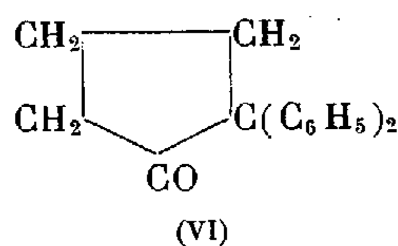
L'acide αα-diphényladipique se présente sous forme d'une poudre cristalline, pratiquement insoluble dans le benzène et le tétrachlorure de carbone, plus soluble dans l'éther et surtout dans l'alcool. Il s'estérifie moins aisément que ses homologues inférieurs, les acides αα-diphénylsuccinique ou αα-diphénylglutarique. Avec l'alcool méthylique, en milieu légèrement sulfurique, on

aboutit, à côté d'une quantité faible de diester, à un monoester acide de formule


$CO_2H—C(C_6H_5)_2—CH_2—CH_2—CH_2—CO_2CH_3$ ou $C_{19}H_{20}O_4$ de F 60-62°.

(V)

Nous avons cherché également à obtenir un anhydride monomère cristallisé correspondant à ce diacide. L'action ménagée, à chaleur modérée, du chlorure d'acétyle ou de l'anhydride acétique sur l'acide αα-diphényladipique ne nous a conduit jusqu'à présent qu'à un produit huileux qui à la longue se retransforme, plus ou moins rapidement à l'air libre, en diacide. Si l'on chauffe ce dernier, pendant 3 heures, avec de l'anhydride acétique en excès et que l'on distille le produit de la réaction dans un bon vide (3 à 4 mm), on obtient non l'anhydride monomère cherché, mais par décarboxylation et avec un excellent rendement une αα-diphénylcyclopentanone : $C_{17}H_{16}O$ de F 87-88° et $É_{3-4}$ 195° (après recristallisation dans l'alcool en superbes tables prismatiques). Cette cyclanone doit normalement répondre à la constitution



(VI)

L'oxime correspondante, $C_{17}H_{17}ON$ a pu être préparée et fond à 171-172°.

Nous poursuivons actuellement l'étude de cette αα-diphénylcyclopentanone pour confirmer sa constitution et cherchons également à préparer d'autres dérivés intéressants du nouvel acide diphényladipique.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action du borohydrure de potassium sur l'acide benzoylacrylique et sur quelques-uns de ses dérivés.* Note de MM. **Raymond Delaby**, **Pierre Chabrier** et Mlle **Simone Danton**, présentée par M. Marcel Delépine.

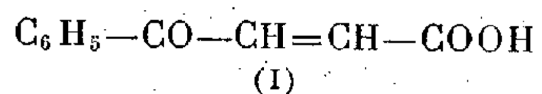
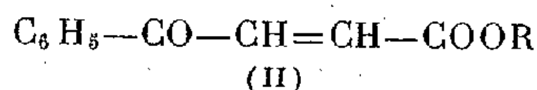
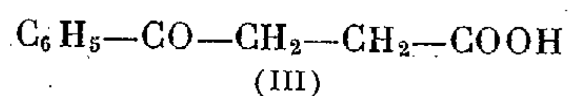
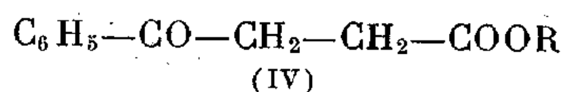
L'action du borohydrure de potassium sur l'acide benzoylacrylique ou ses esters conduit aisément à l'acide γ-phényl γ-hydroxycrotonique ou à ses esters, composés d'accès jusqu'ici peu commode. Le caractère accepteur de la double liaison de l'acide γ-phényl γ-hydroxycrotonique est beaucoup moins marqué que celui de l'acide benzoylacrylique.

Nous avons étudié antérieurement [1] quelques propriétés de l'acide benzoylacrylique (I) et de ses esters (II). Rappelons que l'hydrogénation

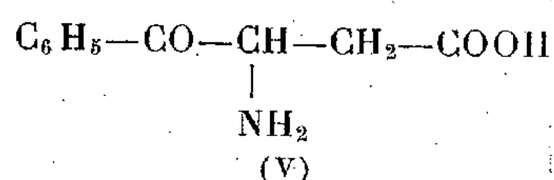
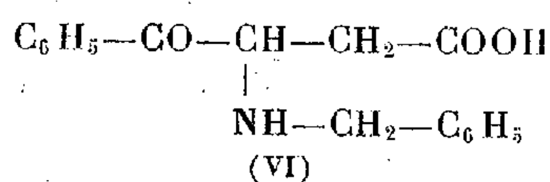
---

[1] R. Delaby, P. Chabrier et S. Danton, *Comptes rendus*, **232**, 1951, p. 2326; **233**, 1951, p. 1367.

catalytique de ces composés en présence de nickel de Raney fournit de l'acide benzoylpropionique (III) ou ses esters (IV).

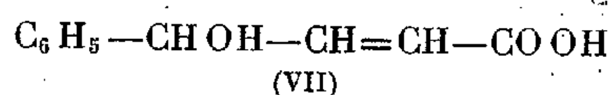
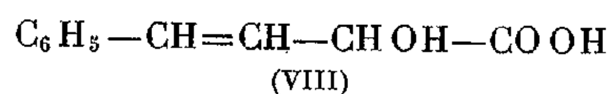
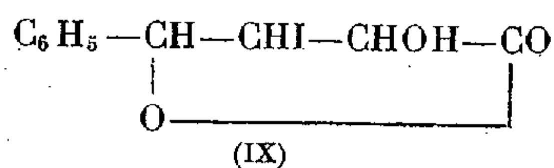
Dans cette Note seront décrits les composés obtenus par action du borohydrure de potassium BH_4K sur l'acide benzoylacrylique (I), sur son ester éthylique, et enfin sur les amino-acides-cétones (V) et (VI) résultant de la fixation des éléments de l'ammoniaque ou de la benzylamine sur l'acide benzoylacrylique.

A. A une solution aqueuse de benzoylacrylate de potassium renfermant un excès de carbonate monopotassique, on ajoute peu à peu une solution aqueuse de borohydrure de potassium. Dans ce mélange, l'addition d'acide chlorhydrique au demi détermine, après 24 heures de contact, l'apparition d'un précipité visqueux qui cristallise lentement. L'extraction par l'éther des eaux mères fournit, après évaporation du solvant, une nouvelle quantité du même produit. Ce composé fond à 91° après recristallisation dans le benzène. Il s'agit de l'acide γ-phényl γ-hydroxycrotonique (VII) que J. Bougault [2] obtint par isomérisation de l'acide benzylidène lactique (VIII) au moyen de l'acide phosphorique.

L'acide γ-phényl γ-hydroxycrotonique traité par l'acide chlorhydrique à 15 % à l'ébullition pendant 1 heure, s'isomérise comme l'a montré aussi J. Bougault en acide benzoylpropionique (III) F 116°. D'autre part, traité par l'iode, après isomérisation par l'acide oxalique en acide benzylidène lactique, il conduit à la lactone iodée déjà connue (IX), F 134°.

Enfin les résultats de l'analyse élémentaire confirment la constitution de ce composé.

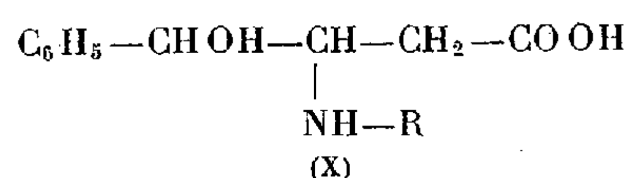
L'acide γ-phényl γ-hydroxycrotonique (VII) absorbe le brome en milieu

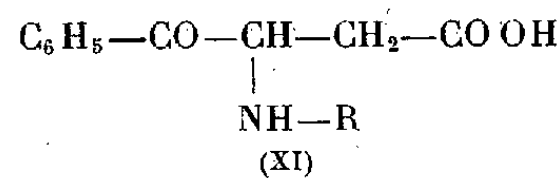
---

[2] *J. pharmacie et chimie*, [7], 8, 1913, p. 393.

chloroformique; il ne fixe pas à froid, ni à chaud, l'ammoniaque et les amines primaires, comme le fait l'acide benzoylacrylique.

Toutefois les amino-acides-alcools (X) s'obtiennent aisément par action du borohydrure de potassium sur les amino-acides-cétones (XI)

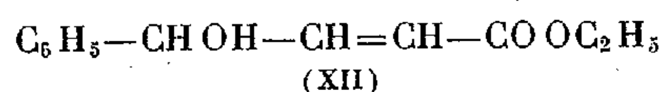


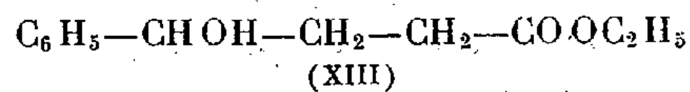


à l'état de sels sodiques et en présence de carbonate monosodique. Après 24 heures, on précipite l'amino-acide-alcool par l'acide acétique à pH = 4. Cette technique convient pour obtenir l'acide γ-phényl γ-hydroxy β-amino butyrique F 300° (déc.); tandis que pour atteindre l'acide γ-phényl γ-hydroyx β-benzyl-aminobutyrique F 260°, il faut alcaliniser par la quantité théorique d'hydroxyde de sodium 5 N, puis précipiter par l'acide chlorhydrique à pH = 6.

Ni l'acide γ-phényl γ-hydroxycrotonique, ni son ester éthylique ne se combinent à l'isocyanate de phényle dans les conditions habituelles.

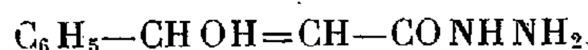
B. Le benzoylacrylate d'éthyle, traité par le borohydrure de potassium, dans l'alcool méthylique, conduit parallèlement à l'ester éthylique de l'acide γ-phényl γ-hydroxycrotonique (XII) $É_{13}$ 175°, que l'on peut hydrogéner à température ordinaire et sous pression normale, en présence de nickel de Raney, en γ-phényl γ-hydroxybutyrate d'éthyle (XIII),

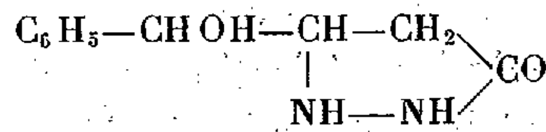


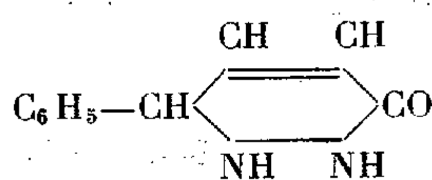


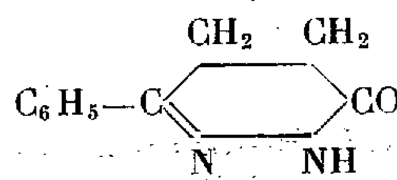
La saponification de cet ester aboutit bien à l'acide correspondant F 75°.

Le γ-phényl γ-hydroxycrotonate d'éthyle (XII) traité, en milieu alcoolique, par l'hydrate d'hydrazine donne un composé fusible à 150°. Parmi les possibilités suivantes qu'une telle réaction laisse prévoir :









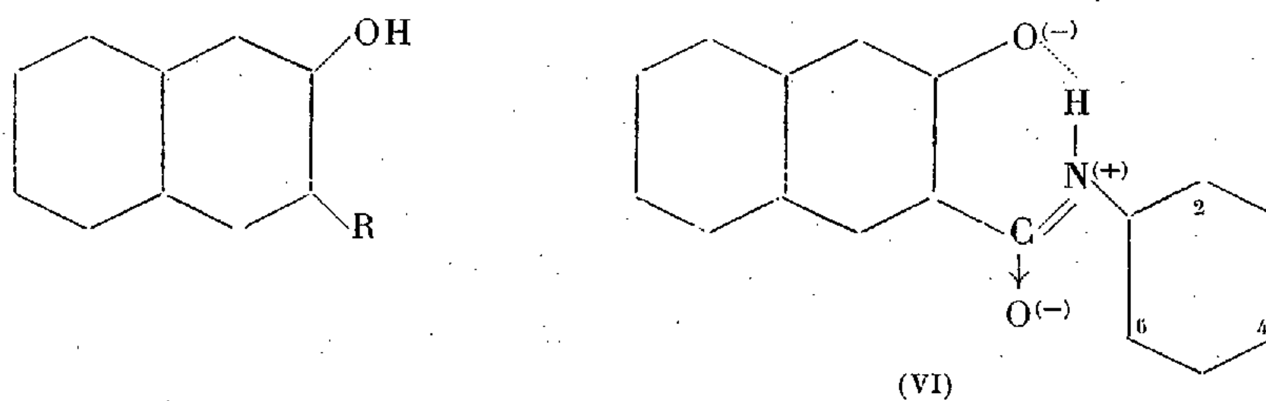
les résultats de l'analyse élémentaire permettent de lui attribuer la composition $C_{10}H_{11}ON_2$ et singulièrement la structure de la phénylpyridazinone (XVII) issue de l'action de l'hydrazine sur le benzoylpropionate d'éthyle ([3]) (épreuve du point de fusion du mélange).

([3]) TH. CURTIUS, *J. für prakt. Chem.*, 50, 1894, p. 508.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Structure des arylamides des acides orthooxycarboxyliques en relation avec leur affinité pour la cellulose.* Note de M. **Robert Lantz**, présentée par M. Marcel Delépine.

La relation entre l'affinité des substances organiques pour la cellulose et leur constitution chimique a fait l'objet d'un grand nombre de travaux qui concernent plus particulièrement les substances colorées destinées à la teinture. Cependant, cette propriété a été constatée sur certains corps peu colorés qui ne servent qu'indirectement pour la coloration des fibres, comme les « leucos » des colorants de cuve ou certains autres phénols. Parmi ces derniers, les plus connus sont les arylides de l'acide hydroxy-2 naphtalène-carboxylique-3, par exemple l'anilide (I).

Contrairement à ceux-ci, les corps (II), (III) et (IV) qui en sont très voisins et le β-naphtol, ont une affinité très faible ou nulle. On peut en déduire que le groupe —CO.NH— est nécessaire pour donner naissance à cette propriété. D'après Krzikalla et Eistert ([1]) celle-ci serait due à l'existence d'une chaîne continue de doubles liaisons conjuguées traversant toute la molécule par l'intermédiaire du groupe précédent sous sa forme énolique (HO) C = N —. Cette chaîne ne peut naturellement pas exister dans le corps (III) incapable de s'énoliser.



(VI)

(I) $R = -CO.NH.C_6H_5$ (II) $R = -CO.CH_2.NH.C_6H_5$
(III) $R = -CO.N(CH_3).C_6H_5$ (IV) $R = -SO_2.NH.C_6H_5$
(V) $R = -CO.NH.C_6H_2X^{(2)}, X^{(4)}, X^{(6)}$

Cependant l'existence de la structure tautomère précédente est très contestée ([2]) et ne permet pas à elle seule d'expliquer les propriétés particulières de certains dérivés de la phénylamide de l'acide hydroxy-2 naphtalènecarboxylique-3 que nous avons préparés.

Nous avons, en effet, constaté qualitativement en 1938 l'absence d'affinité d'un de ces corps portant trois substituants sur son groupe phényle, dont deux

([1]) *J. Praktische Chem.*, **143**, 1935, p. 53.

([2]) Lecomte et Freymann, *Bull. Soc. Chim.*, 1941, p. 609; Lenormand, *Bull. Soc. Chim.*, 1948, p. 45; Richards et Thomson, *J. Chem. Soc.*, 1947, p. 1259; Arndt, *Z. angew. Chem.*, 61, p. 397.

en positions voisines du NH. Les idées théoriques que nous exposons plus loin nous ayant fait supposer que son comportement spécial était dû à la présence de ces deux derniers groupes, nous avons préparé, d'abord avec M. Guindon, puis avec M. Pernot, des corps analogues les contenant également et nous avons déterminé quantitativement leur affinité. Pour cela nous avons imprégné 2,5 g de filés de coton pendant 1 h, à la température ordinaire, avec 25 cm^3 d'une solution contenant 0,038 mol de l'arylide, 5 g de NaOH et 10 cm^3 d'alcool par litre et nous avons mesuré la diminution de concentration obtenue. Nous avons ainsi trouvé que celle-ci est seulement de 1,3 0,2 1,9 ou 1,8 % respectivement pour les corps de formule (V) dans lesquels les $X^{(2)}$, $X^{(6)}$, $X^{(4)}$ représentent CH_3, CH_3, H; CH_3, OCH_3, H; OCH_3, OCH_3, H; CH_3, CH_3, CH_3 ou CH_3, CH_3, OCH_3 alors qu'elle s'élève à 18,5 % pour le corps non substitué (I) bien connu pour posséder l'affinité la plus faible de toutes les arylides de l'acide hydroxy-2 naphtalènecarboxylique-3 précédemment préparées.

L'action produite dans les corps précédents par les groupes placés en 2 et 6 du phényle est très analogue à celle que l'on constate dans les colorants disazoïques de la benzidine lorsqu'on introduit un substituant dans chacun des noyaux de leur groupe diphényle en position voisine de la liaison de ceux-ci. On pouvait supposer qu'elles s'expliqueraient de façon semblable.

La structure plane qui semble nécessaire à l'affinité existe aussi bien dans les colorants précédents non substitués que dans les amides ([3]) étudiées à ce point de vue; dans celles-ci on peut la considérer comme la conséquence d'une mésomérie comportant une formule limite bétaïnique $O \leftarrow \overset{|}{C}{=}NH-$ ([4]). Cependant Krzikalla et Eistert avaient rejeté une telle formule pour le corps (I) car elle aurait tout aussi bien convenu au corps (III) sans affinité. Il y a cependant lieu de penser qu'elle représente bien ce corps ou tout au moins sa structure limite prépondérante à condition de la modifier, selon (VI), pour tenir compte d'une part, de l'ionisation de l'hydroxyle phénolique dans le milieu alcalin où l'on étudie l'affinité, et d'autre part, de la stabilisation de la structure plane produite par la liaison hydrogène chelatée, placée entre cet hydroxyle et l'azote, qui ferme un cycle de six atomes.

La disparition de l'affinité dans le corps (III) ou dans ceux que nous avons étudiés doit être attribuée à celle de la structure plane comme dans les colorants de la benzidine ([5]). Cette structure ne peut en effet se maintenir dans les dérivés de (VI) portant des substituants, soit sur le NH, soit en 2 et 6 du noyau phényle par suite de la proximité de l'un de ces substituants et de l'oxy-

---

([3]) En particulier Carpenter et Donohue, *J. Amer. Soc.*, 72, 1950, p. 2326, 2899.

([4]) Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, 2e edit., New-York, 1945, p. 207.

([5]) Hodgson, *J. of the Society of Dyers and Colourists*, 49, 1933, p. 213.

gène, phénolique dans le premier cas et cétonique dans le deuxième. La participation de la formule cétonique non planaire doit être alors prépondérante ou totale.

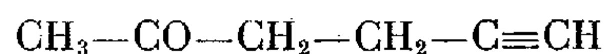
Il y a lieu de signaler que dans un ouvrage récent, Venkataraman ([6]), bien qu'attribuant l'affinité des anilides de l'acide hydroxy-2 naphtalène carboxylique-3 à l'énolisation, indique cependant que ces corps pourraient prendre la structure (VI) à l'interface cellulose-eau.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur une nouvelle synthèse des cétones, acides et diacides γ-acétyléniques*. Note de M. **Marcel Gaudemar**, présentée par M. Charles Dufraisse.

Le bromure de propargyle réagit sur l'éther acétylacétique sodé; les coupures cétonique et acide de l'éther sel obtenu conduisent à la propargylacétone et à l'acide propargylacétique. La réaction du bromure de propargyle sur le malonate d'éthyle sodé permet d'obtenir le propargylmalonate d'éthyle et le dipropargylmalonate d'éthyle; nous avons préparé les diacides correspondants. Nous n'avons pas observé de composés alléniques.

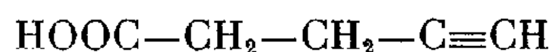
Le bromure de propargyle réagit à froid sur l'éther acétylacétique sodé en solution dans l'alcool; après les traitements habituels, nous avons obtenu à partir de 1 mol-g de bromure de propargyle :

25 g de *propargylacétone :*


$$CH_3-CO-CH_2-CH_2-C\equiv CH$$

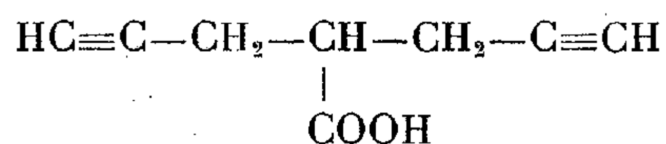
$É_{74}$ 73° (bibliographie : 73°), dosage de la triple liaison vraie ([1]) : 98 %.

25 g d'*acide propargylacétique :*


$$HOOC-CH_2-CH_2-C\equiv CH$$

$É_{11}$ 98°, F (après cristallisations dans la ligroïne) : 55° (bibliographie : 54°). Dosage de la triple liaison vraie : 98 %. Masse moléculaire calculée par dosage de la fonction acide : 97,2 pour 98 théorique.

20 g d'*acide dipropargylacétique :*


$$HC\equiv C-CH_2-\underset{\displaystyle COOH}{\underset{|}{CH}}-CH_2-C\equiv CH$$

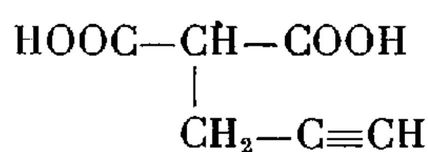
provenant de deux condensations successives du bromure de propargyle. $É_{12}$ 135°, F (après cristallisations dans la ligroïne) : 45°. Dosage des triples liaisons vraies : 97 %. Masse moléculaire calculée par dosage de la fonction acide : 136,5 pour 136 théorique.

([6]) *The Chemistry of Synthetic Dyes*, I, New-York, 1950, p. 681.

([1]) Marszak et Koulkes, *Bull. Soc. Chim.*, 17, 1950, p. 364.

Le rendement global de la condensation par rapport au bromure de propargyle est de 77 %.

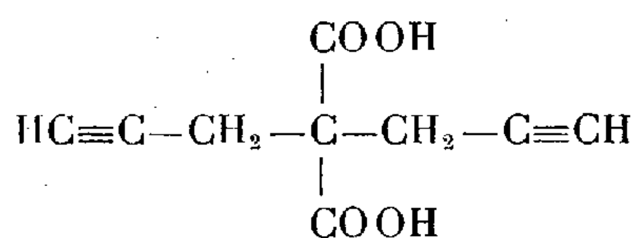
Le bromure de propargyle réagit à froid sur le malonate d'éthyle sodé en solution dans l'alcool. Après les traitements habituels, nous avons obtenu *l'acide propargylmalonique*



F_{inst} 135° (benzène). Dosage de la triple liaison vraie : 99 %. Masse moléculaire calculée par dosage des fonctions acides : 141,5 pour 142 théorique. Rendement de la préparation 50 %.

Sous l'action de la chaleur, l'acide propargylmalonique se décarboxyle en acide propargylacétique (Rdt 55 %).

Au cours de la purification de l'acide propargylmalonique nous avons obtenu des fractions dont le dosage des fonctions acides et acétylénique ne correspondait pas à la formule. Aussi dans une préparation ultérieure nous avons procédé, au stade éther sel, à une séparation par le chlorure cuivreux ammoniacal. Nous avons extrait de la fraction non acétylénique un peu d'acide malonique. Nous avons attaqué le précipité cuivreux par l'acide chlorhydrique à 20 % ; une partie a été détruite et a conduit à l'acide propargylmalonique attendu; l'autre partie a été transformée en un solide blanc, à partir duquel nous avons pu, par l'ammoniaque, régénérer le précipité cuivreux. Celui-ci a été détruit par le cyanure de potassium et a conduit à un acide dont l'étude a montré qu'il s'agissait de *l'acide dipropargylmalonique*



A fin de vérification, nous avons fait réagir deux fois de suite le bromure de propargyle sur le malonate d'éthyle sodé; nous avons obtenu l'acide dipropargylmalonique, identique à celui dont la préparation est décrite plus haut (Rdt 55 %).

F_{inst} 140° (benzène). Dosage des triples liaisons vraies : 97 %. Masse moléculaire calculée par dosage des fonctions acides : 178,2 pour 180 théorique.

Cet acide se décarboxyle facilement sous l'action de la chaleur mais nous n'avons pu mettre en évidence l'acide dipropargylacétique. L'étude est en cours.

Il semble résulter de ce travail que la réaction de double décomposition entre le bromure de propargyle et les dérivés sodés de méthylènes actifs se fait sans

donner lieu à la transposition propargylique ([2]). Mais les réations étudiées constituent une méthode de synthèse presque illimitée des cétones et des acides γ acétyléniques.

MINÉRALOGIE. — *Sur l'adhérence entre ciments et matériaux enrobés.* Note de M. **Jacques Farran**, transmise par M. Albert Michel-Lévy.

Lorsqu'on veut expliquer la cohésion que présente un interface entre pâte de ciment et agrégat, on peut faire appel :

a. à un phénomène purement mécanique, dans lequel les fines particules de ciment viennent enserrer en cristallisant les rugosités de l'agrégat ;

b. à un phénomène physique de type épitaxique, si les cristaux provenant de l'hydratation du ciment peuvent mettre en commun une maille avec le réseau de l'agrégat ;

c. à un phénomène physique mettant en jeu des forces d'attraction interfaciales indépendantes de la périodicité cristalline ;

d. à un phénomène chimique, enfin, lorsque ciment et agrégat sont susceptibles de donner naissance à un constituant intermédiaire.

Nous avons d'abord procédé à des examens qualitatifs de l'adhérence entre ciments artificiels et agrégats définis. La méthode ([1]) consiste à imprégner les mortiers sous vide au moyen d'une solution de résine colorée. L'examen microscopique de plaques minces taillées dans ces mortiers met en évidence les défauts d'adhérence par un liseré coloré au contact ciment-agrégat. On a pu ainsi constater l'excellente adhérence des ciments artificiels sur la calcite et la dolomite, leur adhérence médiocre sur le quartz et mauvaise sur les micas.

Nous avons voulu ensuite mesurer les efforts d'adhérence. Des pâtes pures ou des mortiers ont été coulés sur des sections de minéraux ou de métaux définis, soigneusement polies afin d'éliminer l'influence de l'accrochage du ciment sur les rugosités de l'agrégat.

Les éprouvettes ainsi réalisées ont été soumises à des essais de traction, dans lesquels l'effort était exercé normalement au plan de collage.

Avec la calcite, la rupture est toujours apparue à l'intérieur du minéral, une pellicule irrégulière de calcite restant toujours adhérente au ciment. Les efforts enregistrés, très variables, étaient évidemment commandés par la cohésion propre du minéral. Avec le quartz, qui contient toujours des inclusions et parfois des cassures, il est pratiquement impossible de réaliser des surfaces de quelques centimètres carrés rigoureusement planes à l'échelle des dimensions des cristallites de ciment. L'élimination complète des accrochages est difficile

([2]) Ch. Prévost, M. Gaudemar et J. Honniberg, *Comptes rendus*, **230**, 1950, p. 1186.

([1]) *Bull. Soc. Hist. Nat. Toulouse*, **85**, 1950.

mais les ruptures des collages sont toutefois apparues le plus souvent à l'interface ciment-quartz, sous des efforts très dispersés, mais faibles jusqu'à devenir nuls avec nos meilleurs polissages. Avec le verre, l'acier ordinaire poli mécaniquement et l'acier inoxydable 18-8 poli anodiquement, les ruptures ont toujours eu lieu à l'interface ciment-verre ou ciment-acier sous des efforts pratiquement nuls. Avec l'aluminium et le cuivre, la réaction des alcalis du ciment sur le métal conduit à la formation, dans l'interface, d'un hydroxyde métallique quelquefois susceptible de donner au collage une résistance de quelques kilogrammes par centimètre carré après trois mois.

Après chaque rupture d'un collage plan, nous avons systématiquement examiné au microscope métallographique les deux sections de rupture, côté ciment et côté support (minéral ou métal).

Avec le quartz, le verre ou l'acier, qui conduisent à des ruptures le long de l'interface, on observe du côté du ciment sous le microscope métallographique un tapis couvrant la plus grande partie de la surface et constitué par des cristaux tabulaires ou allongés. Des cristaux analogues apparaissent souvent sur le support où ils sont demeurés fixés. De nombreuses éprouvettes ayant été réalisées en noyant des lames de verre dans des pâtes pures ou des mortiers de ciments artificiels de diverses provenances, il a été possible d'observer par transmission les fragments de la pellicule de contact qui restent collés au verre après arrachage du ciment.

Dans tous les cas étudiés, nous avons pu reconnaître qu'après décollement le verre est tapissé, souvent sur la totalité de la surface de contact, d'une pellicule très mince constituée par un enchevêtrement de cristaux lamellaires analogues à ceux que l'on observe par réflexion sur les sections de rupture du côté du ciment. L'étude des propriétés optiques en lumière polarisée et la mesure des réfringences montrent que l'on a affaire à des cristaux de portlandite $Ca(OH)_2$.

Ces observations conduisent à penser qu'à l'intérieur d'un mortier ou d'un béton, une pellicule liquide continue enrobe les grains d'agrégats avant la prise. Dans le cas des ciments artificiels, l'hydratation des silicates conduit à une sursaturation de cette pellicule en $Ca(OH)_2$ qui cristallise ultérieurement et forme une couche de contact entre la pâte de ciment hydratée proprement dite et l'agrégat. Cette couche se relie au squelette de chaux hydratée existant à l'intérieur du liant ce qui assure, après prise, une liaison continue entre la chaux pelliculaire et la pâte.

Dans un béton de ciment artificiel, d'adhérence se trouve donc commandée par le comportement de la chaux hydratée au contact de l'agrégat et elle peut atteindre un haut degré de perfection avec les agrégats formés de minéraux susceptibles d'associations épitaxiques avec la portlandite.

Au cours de nos observations sur la pellicule de contact, nous avons remarqué que les cristaux de calcite provenant de la carbonatation superficielle de cristaux de $Ca(OH)_2$ étaient orientés par ces derniers (les extinctions des

plages en contact sont simultanées). On est en présence, sans ambiguïté possible, d'une épigénie épitaxique. Il est ainsi légitime de penser que lorsqu'une pâte de ciment enrobe un agrégat calcaire, le réseau de la pellicule de chaux hydratée qui cristallise au contact liant-agrégat peut se superposer maille sur maille au réseau de ce dernier et le continuer en réalisant une adhérence à l'échelle de l'angström. Cette propriété explique, en particulier, l'excellente résistance au gel des bétons à agrégats calcaires et la tenue exceptionnelle des voiles de type gunite sur des parois calcaires.

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Existence d'un ordre à petite distance dans les solutions solides. Étude des alliages aluminium-argent.* Note de M. **Gérard Fournet**, transmise par M. Charles Mauguin.

Nous prévoyons l'existence d'un ordre à petite distance dans les solutions solides ; l'intensité du rayonnement X diffusé ne peut plus alors suivre la loi de Laue. Nos prévisions théoriques relatives à l'intensité du rayonnement X diffusé par des solutions solides d'aluminium-argent à diverses températures sont en bon accord avec les faits.

Nous avons montré précédemment ([1]) comment il est possible de calculer, à partir des énergies d'interaction entre atomes, les différents paramètres d'ordre à petite distance se rapportant à l'état subcritique des alliages subissant les modifications ordre-désordre. Le mode de calcul adopté ne fait intervenir en aucune façon le fait que ces alliages présentent une surstructure en dessous d'une certaine température ; il nous semble donc possible de ne pas se limiter à ce seul type d'alliage et d'énoncer que *les phénomènes d'ordre à petite distance sont toujours présents dans les solutions solides métalliques de substitution.* En liaison avec notre travail théorique une preuve expérimentale ([2]) de l'existence d'un tel ordre dans les solutions solides Al-Ag vient d'être apportée ; le cas des alliages Au-Ag était déjà connu ([3]), ([4]).

Quand on suppose que le réseau formé par les centres des atomes reste toujours parfait, le seul effet de la concentration étant de faire varier le paramètre des solutions solides, on peut calculer les différents paramètres d'ordre à petite distance et ensuite atteindre l'intensité du rayonnement X diffusé. Nous avons trouvé que cette intensité pouvait s'exprimer en multipliant l'intensité prévue par Laue (qui supposait que le désordre à petite distance était parfait) par un facteur qui dépend de la température et de l'angle de diffusion ; ce facteur tend vers l'unité quand la température ou l'angle de diffusion

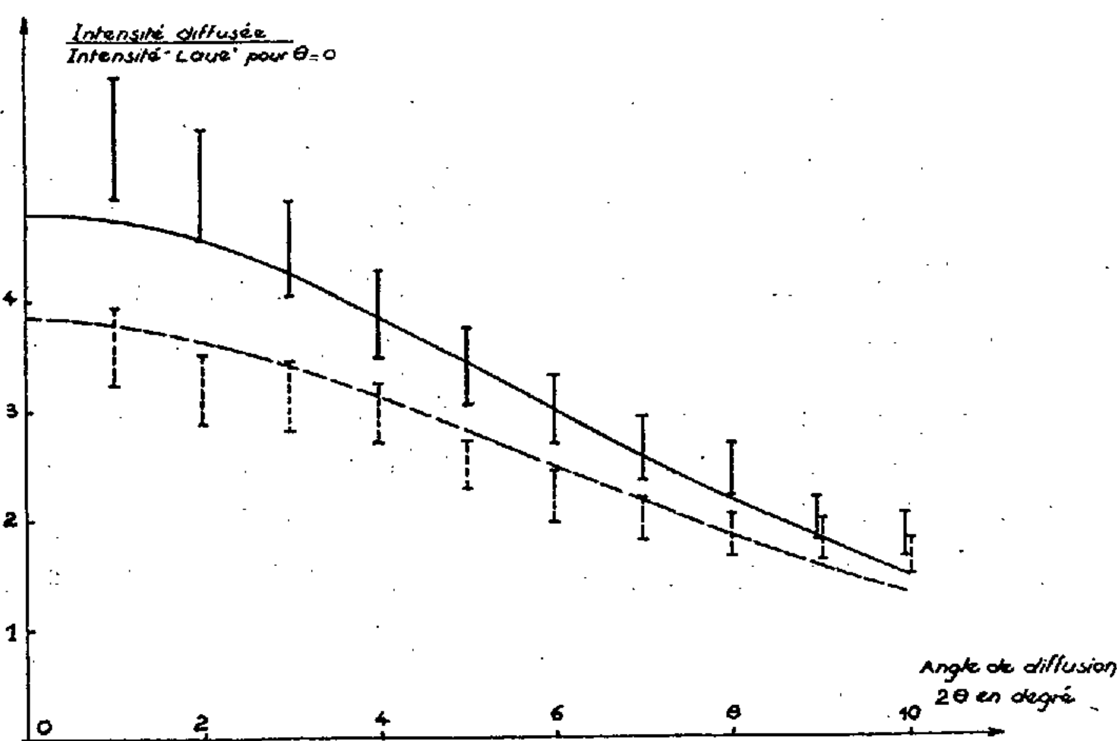
([1]) *Comptes rendus*, **234**, 1952, p. 2049; *J. Phys. Rad.*, **14**, 1953, p. 226.
([2]) C. B. Walker, J. Blin et A. Guinier, *Comptes rendus*, **235**, 1952, p. 254.
([3]) A. Guinier, *Proc. Phys. Soc.*, **57**, 1945, p. 310.
([4]) N. Norman et B. E. Warren, *J. Appl. Phys.*, **22**, 1951, p. 483.

augmentent et l'intensité « Laue » se présente ainsi comme une intensité limite. Quand l'angle de diffusion tend vers zéro nous prévoyons que l'intensité diffusée est inférieure ou supérieure à l'intensité Laue suivant que les solutions solides considérées subissent ou ne subissent pas de modifications ordre-désordre; en toute rigueur cette proposition n'est valable que pour des solutions binaires peu concentrées en un des éléments; elle est probable dans les autres cas. L'expérience Al-Ag, Au Cu_3 ([5]) confirme nos prévisions.

Nous avons effectué le calcul de l'intensité diffusée par une solution solide Al-Ag dont la concentration atomique en Ag est de 6 %. Sur la figure les courbes représentent nos prévisions pour 515° C (trait continu) et pour 610° C (trait pointillé) en choisissant pour les valeurs de la différence

$$W(r) = W_{\text{Al-Al}}(r) + W_{\text{Ag-Ag}}(r) - 2\,W_{\text{Al-Ag}}(r) \tag{1}$$

entre les énergies potentielles de paires d'atomes semblables et dissemblables en position de premiers, seconds, etc. voisins : $W(r_1) = -5,5.10^2 k$, $W(r_2) = -11.10^2 k$, $W(r_3) = W(r_4) = \ldots = 0$. Les valeurs permises de



l'intensité déterminées à partir des résultats expérimentaux ([2]), ([6]) sont indiquées par des traits continus (température mesurée 525 ± 10° C) ou pointillés (600 ± 10° C). Les variations relatives de l'intensités sont correctement prévues; il y a également bon accord pour les *valeurs absolues* : nous avons multiplié les valeurs absolues expérimentales ([6]), connues à 30 % près ([6]), par le facteur 0,83 pour établir notre figure.

Il n'est pas interdit de trouver pour la valeur absolue de $W(r_2)$ une valeur supérieure à celle de $W(r_1)$ puisque d'une part les $W(r_i)$ sont des différences

---

([5]) J. M. Cowley, *J. Appl. Phys.*, 21, 1950, p. 24.
([6]) C. B. Walker, J. Blin et A. Guinier, Communication personnelle.

d'énergie et que d'autre part ces différences sont très petites devant les énergies entre paires d'atomes semblables. Nous pouvons avoir une confirmation de notre résultat en considérant les lois de variation du paramètre des solutions solides Al-Ag. Ce paramètre reste constant ([7]) pour des concentrations atomiques en argent variant de 0 à 6 %; nous pouvons interpréter ce fait expérimental en écrivant que [*voir* ([8]), expression (26)] :

$$12\frac{\partial}{\partial r}W(r_1)+6\sqrt{2}\frac{\partial}{\partial r}W(r_2)=-4,8.10^3k.\text{Å}^{-1}; \tag{2}$$

nous avons choisi pour la compressibilité de l'aluminium $\beta=1,37.10^{-12}$ $cm^2.dyne^{-1}$ et pour la différence entre les paramètres $r_{2,Ag}$ et $r_{2,Al}$ la valeur 0,0363 Å. La valeur négative de l'expression (2) montre que la valeur absolue de la fonction $W(r)$ ne peut être continuellement décroissante ce qui est en bon accord avec nos précédents résultats. Nous pouvons atteindre à partir de $W(r_1)$ et $W(r_2)$ une autre estimation de l'expression (2) en admettant que la fonction $W(r)$ varie linéairement entre r_1 et r_2; nous avons ainsi obtenu $-9,5.10^3k$. Å^{-1} du même ordre de grandeur que la valeur (2).

Un Mémoire détaillé sur ce travail paraîtra dans un autre recueil.

RADIOCRISTALLOGRAPHIE. — *Une nouvelle chambre de rayons X pour l'étude de la diffraction des raies en retour. Application au quartz.* Note de M. **Germain Sabatier**, transmise par M. Charles Mauguin.

Considérons une source S dirigeant un faisceau de rayons X sur un échantillon polycristallin plan P (*fig.* 1). Les rayons diffractés sous un angle de Bragg θ convergent en S' image de S. On sait que les images S', S'', S''', ... correspondant aux diverses valeurs de θ se trouvent sur le cercle de focalisation (C).

On a construit sur ce principe de nombreuses chambres de diffraction où le cercle de focalisation est matériellement réalisé, et sert de support au film photographique. Mais cette disposition est incommode tant pour la construction que pour l'usage de la chambre, si l'on désire une grande dispersion, c'est-à-dire si le cercle de focalisation a un grand diamètre.

Dans le cas où on ne s'intéresse qu'aux raies en retour, on peut utiliser un montage imité de celui employé par Rowland ([1]) pour l'étude des spectres optiques donnés par les réseaux concaves. Soient SA et SB les deux côtés d'un angle droit (*fig.* 2); la source est placée au sommet S. Les extrémités M et N

([7]) H. J. Axon, D. Phil et W. Hume Rothery, *Proc. Roy. Soc.*, A **193**, 1948, p. 1.

([8]) G. Fournet, *J. Phys. Rad.*, **14**, 1953, p. 374.

([1]) *Amer. J. Sc.*, **26**, 1883, p. 87.

d'une tige (L), de longueur constante, se déplacent sur SA et SB. L'échantillon plan est disposé en M normalement à (L). On observe les raies au voisinage de N sur un film placé normalement à (L). Le cercle de focalisation a pour diamètre MN, de sorte que les raies sont focalisées sur le film quelle que soit la position de la tige (L). Par déplacement de cette tige on explore successivement les diverses parties du spectre.

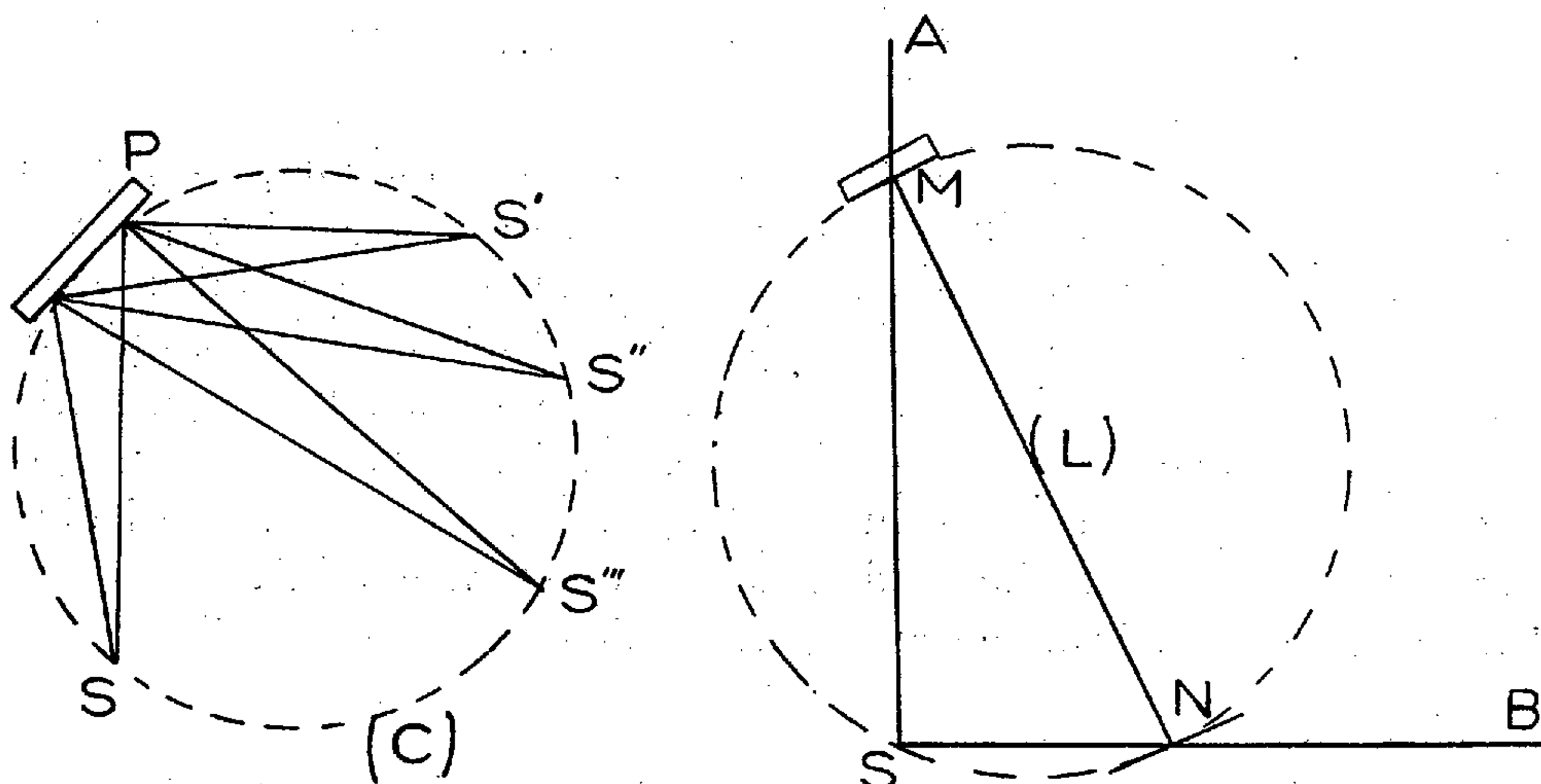


Fig. 1. Fig. 2.

Dans notre montage la tige (L) a une longueur de 250 mm; on peut explorer la partie du spectre correspondant à des angles de Bragg variant de 51 à 84°; dans ce domaine la distance des deux raies données par le doublet $\alpha_1 \alpha_2$ du rayonnement K_α du cuivre varie de 1,5 mm à plus de 10 mm; en dépit de cette grande dispersion, les temps de pose n'excèdent pas quelques heures. Cette chambre peut être utilisée soit pour des mesures absolues de paramètres, soit pour des mesures relatives, et notamment pour déceler de petits écarts dans la maille de divers échantillons d'une même substance.

Nous avons ainsi examiné huit échantillons de quartz prélevés dans un lot ayant servi à une étude de la transformation $\alpha \rightleftharpoons \beta$ (²); nous avons obtenu les résultats suivants :

1° Sept échantillons ne présentent pas de variations des paramètres supérieures à 1/20 000ᵉ;

2° Pour l'un d'eux, et par rapport aux échantillons précédents, il y a dilatation selon *a* de 0,0018 Å; selon *c* on n'observe pas de changement;

3° La largeur des raies observées aux grands angles de Bragg varie beaucoup d'un quartz à l'autre. Les raies sont diffuses pour les échantillons présentant

(²) *Comptes rendus*, **236**, 1953, p. 720.

au cours de la transformation $\alpha \rightleftharpoons \beta$ les anomalies les plus marquées (crochet d'analyse thermique très élargi ou dédoublé). C'est notamment le cas pour le quartz, pourtant apparemment très bien cristallisé et limpide, montrant une variation du paramètre a.

Ces expériences confirment donc l'existence d'imperfections notables dans la cristallisation du quartz, que nous avions déjà montrées par l'étude thermique de la transformation $\alpha \rightleftharpoons \beta$. On doit toutefois remarquer que pour déceler ces imperfections les méthodes thermiques sont plus sensibles que les rayons X; des anomalies faibles, mais cependant très nettes, de la transformation $\alpha \rightleftharpoons \beta$ ne correspondent, en effet, à aucun changement perceptible des clichés de rayons X.

GÉOLOGIE. — *Le Djebel Rhedir (chaînon Nord de la Chaîne numidique).* Note (*) de M. **Paul Deleau**, transmise par M. Pierre Pruvost.

Le dôme liasique du Djebel Rhedir est chevauché, tout au moins sur ses revers Nord-Ouest et Sud-Ouest, par des schistes primaires accompagnés de leur couverture triasique et liasique. Cette fracture, avec chevauchement, doit prolonger la faille du bord septentrional de la Chaîne numidique observée antérieurement sur la feuille de Jemmapes.

Le Djebel Rhedir ([1]) est un dôme de dolomies et de calcaires massifs du Lias inférieur et moyen recouvert sur son pourtour et d'une façon discontinue par des calcaires sublithographiques à silex, du Domérien, dans lesquels je viens de recueillir *Seguenziceras cornacaldense*. Les calcaires domériens de cette disposition périclinale semblent s'enfoncer en bien des endroits sous les schistes primaires qui entourent le dôme et, sur le revers Nord-Ouest, à la M^ta^ Snaguelt, à 1 km en marge du dôme calcaire j'avais noté la superposition anormale suivante de haut en bas :

1° Micaschistes gneissiques; 2° un contact anormal plus ou moins minéralisé (chapeau de fer) et d'où sort, à 1500 m au Nord-Nord-Est, la source chaude du Moulin Gamba; 3° des calcaires massifs puis des dolomies du Lias (25 m); 4° des grès rouges (30 m); 5° des schistes primaires métamorphisés qui entourent le dôme de calcaires liasiques. L'ensemble plonge d'environ 20° à l'Est-Nord-Est ([2]).

Cette superposition pouvait permettre de supposer un chevauchement des schistes primaires sur les dolomies et les calcaires liasiques tout au moins pour la partie occidentale du Rhedir. Mais en l'absence de coupe nette vers l'extrémité Sud-Est, près de l'Aïn Maheguen, j'avais, pour cette

---

(*) Séance du 29 juin 1953.

([1]) P. Deleau, *Bull. Serv. Carte Géol. Algérie*, 2e série, n° 14, 1938, p. 293.

([2]) P. Deleau, *Bull. Serv. Carte Géol. Algérie*, 2e série, n° 14, 1938, p. 297 et 2, fig. X, coupe 6.

extrémité, émis l'hypothèse d'un contact vertical entre le Lias du dôme calcaire et les schistes primaires de sa périphérie. Or, à 100 m en aval de l'Aïn Maheguen, l'Oued Maheguen a changé son cours et sapé une falaise. La coupe actuellement visible me permet de revenir sur l'interprétation antérieure étant donné la superposition suivante, de haut en bas :

Seconde écaille. — 1° Une barre de calcaires cristallins primaires plongeant à l'Ouest de 20° (20 m); 2° des schistes métamorphisés (50 m); 3° une surface de contact anormal avec éléments broyés plongeant à l'Ouest de 20°.

Première écaille. — 1° Des grès rouges (25 m); 2° des schistes lustrés, graphiteux, broyés (8 m); 3° des schistes primaires non métamorphisés (1 m) et des bancs de calcaires dolomitisés étirés (2 m); 4° une surface de contact anormal polie et striée, plongeant à l'Ouest de 18 à 20° sur les calcaires dolomitisés du Lias du dôme autochtone.

Près de la source, les calcaires sublithographiques à silex du Domérien s'intercalent entre les schistes primaires de la seconde écaille et les calcaires massifs du Lias moyen autochtone. Les calcaires domériens sont « décollés » des calcaires massifs et une brèche tectonique calcaire s'observe entre les deux formations.

A 300 m au Nord de la source, dans la première écaille, des dolomies du Lias inférieur s'intercalent entre les schistes primaires et les grès rouges.

A 500 m à l'Ouest de la barre de calcaires cipolins primaires, les calcaires rouges à Entroques et les dolomies du Lias reposent, sans aucun doute, sur des grès rouges à gros éléments de quartz et de lydiennes. Ces grès se superposent aux schistes primaires de la seconde écaille. La superposition stratigraphique est ici normale : Lias, grès rouges, schistes primaires. Les grès rouges participent à la tectonique comme le Lias, en s'intercalant entre le Lias et le Primaire. Par contre, dans la seconde écaille au Nord de la source, la série est renversée. Ceci permet, en passant, de préciser un point important de stratigraphie, car les grès rouges de la Chaîne numidique peuvent appartenir, soit au Trias, soit au Lutétien, soit au Lattorfien. Les observations précédentes permettent d'attribuer au Trias ou au « Permo-Trias » les grès rouges des environs de l'Aïn Maheguen, ceux de la M[tn] Snaguelt et du Moulin Gamba.

Le chevauchement observé sur les revers Nord-Ouest et Sud-Ouest du Rhedir prolonge vraisemblablement la fracture du bord septentrional de la région de Jemmapes ([3]) dont les écailles du socle paléozoïque, chevauchant le Lutétien dans la mine de Ras el Mâ, étaient jusqu'à ce jour le témoignage connu le plus occidental.

([3]) P. Deleau, *Carte Géologique de l'Algérie* au 1/50.000[e] : *Feuille de Jemmapes*, Alger, 1937 et *Bull. Serv. Carte Géol. Algérie*, 2[e] série, n° 14, 1938, p. 510.

GÉOLOGIE. — *Le rôle de l'eau dans le régime thermique des couches superficielles.* Note de M. **Jean Goguel**, transmise par M. Pierre Pruvost.

On montre que l'apparition de courants de convection dans l'eau qui imprègne les roches, même peu perméables, limite, quel que soit l'échauffement, le degré géothermique à 7,50 m, des circulations privilégiées d'eau, et surtout de vapeur, assurant le transfert à la surface de la chaleur en sus du flux par conduction.

On étudie d'ordinaire la circulation de l'eau dans les roches perméables, en se plaçant à l'approximation où sa densité est traitée comme constante. Mais la prise en considération des propriétés réelles de l'eau conduit à des résultats importants. On a remarqué depuis longtemps que, lorsqu'il existe une voie de circulation facile, un effet de thermo-siphon peut expliquer certaines sources thermales, même sans que le degré géothermique régional ait une valeur anormale.

La possibilité de circulations verticales entretenues par les différences de densité, c'est-à-dire de courants de convection, augmente beaucoup à l'approche du point critique, où les variations de densité sont très rapides Un calcul, dont le détail figurera dans un autre recueil, montre que des courants de convection peuvent alors se produire, même si la perméabilité des roches est faible.

Si l'on imagine un gradient thermique uniforme, tel que l'eau atteigne en profondeur la limite de vaporisation, c'est-à-dire un degré géothermique inférieur à 7,50 m, on voit facilement que, dans la zone de contact de l'eau et de la vapeur, le régime serait complètement instable, la vapeur légère tendant à s'élever, et l'eau à descendre. Il est vraisemblable qu'un gradient thermique régulier ne peut exister dans ces conditions. Si le degré géothermique approche de 7,50 m, valeur pour laquelle l'eau atteint ses conditions critiques vers 2 700 m de profondeur, un régime de courants de convection doit s'établir, et s'amplifier. Les branches descendantes sont alors formées de courants d'eau, supercritique, mais les branches ascendantes sont formées de vapeur qui, plus légère, s'élève facilement et réchauffe progressivement les roches le long de ses voies de cheminement, grâce à la chaleur latente qu'elle abandonne en se condensant. Au bout d'un temps suffisant, la vapeur peut même atteindre la surface.

Dans ces conditions, même si une cause d'échauffement en profondeur entraîne un flux de chaleur très supérieur à la normale, le degré géothermique moyen sur les 2 700 m supérieurs ne s'abaissera pas au-dessous de 7,50 m. Le transfert de chaleur, en supplément du flux par conduction dans le solide, se fera essentiellement à la faveur des circulations privilégiées de vapeur. Il est vraisemblable que, au delà de 2 700 m, les courants

de convection ne jouant plus qu'un rôle tout à fait subordonné, le degré géothermique peut éventuellement s'abaisser beaucoup.

Cette limitation imposée au degré géothermique moyen (c'est-à-dire, abstraction faite des zones réchauffées, par des circulations privilégiées d'eau et de vapeur) sur les premiers 2 700 m est importante, non seulement pour la compréhension du régime actuel, en particulier en vue de l'utilisation éventuelle de l'énergie géothermique, mais également pour interpréter la répartition du métamorphisme thermique des roches.

SÉDIMENTOLOGIE. — *Application de la méthode des indices à l'étude de l'évolution des sédiments actuels dans le bassin de la rivière Sal (Morbihan).* Note de M. **Louis-Robert Lafond**, transmise par M. Pierre Pruvost.

Méthode définie par A. Rivière (1), appliquée à l'étude des sédiments du bassin du Sal. L'étude des indices en fonction de la distance montre l'importance des phénomènes de lévigation dans la constitution des sédiments grossiers du haut-bassin. L'évolution par entraînement différentiel de la phase fine semble être un processus général dans le cours supérieur des rivières bretonnes.

La rivière Sal est un affluent de la rivière d'Auray, avec laquelle elle conflue en aval de cette ville. Sa longueur totale ne dépasse pas 30 km et dans son bassin affleurent uniquement des schistes cristallins. Bien que cette rivière soit peu importante, son influence du point de vue de la sédimentation littorale ne saurait être considérée comme négligeable : vers la base du cours moyen (château de Mériadec), des mesures du débit solide montrent en effet que celui-ci peut être fort important : 2,77 % du poids d'eau.

La méthode utilisée pour l'étude des sédiments est celle que j'ai déjà décrite à propos du bassin de la Vilaine (2). Les courbes ont été tracées en coordonnées semi-logarithmiques. Les valeurs des indices (indice d'évolution n, indice de classement g, indice de faciès Ng) obtenues pour les divers sédiments ont été comparées entre elles en fonction de la distance mesurée le long du lit de la rivière. Ainsi apparaît une nouvelle quantité, le « gradient d'indice », qui représente le sens de la variation de l'indice entre deux points expérimentaux consécutifs.

On constate le passage du faciès « parabolique » peu évolué au faciès « logarithmique »; mais on peut distinguer deux modes d'évolution principaux :

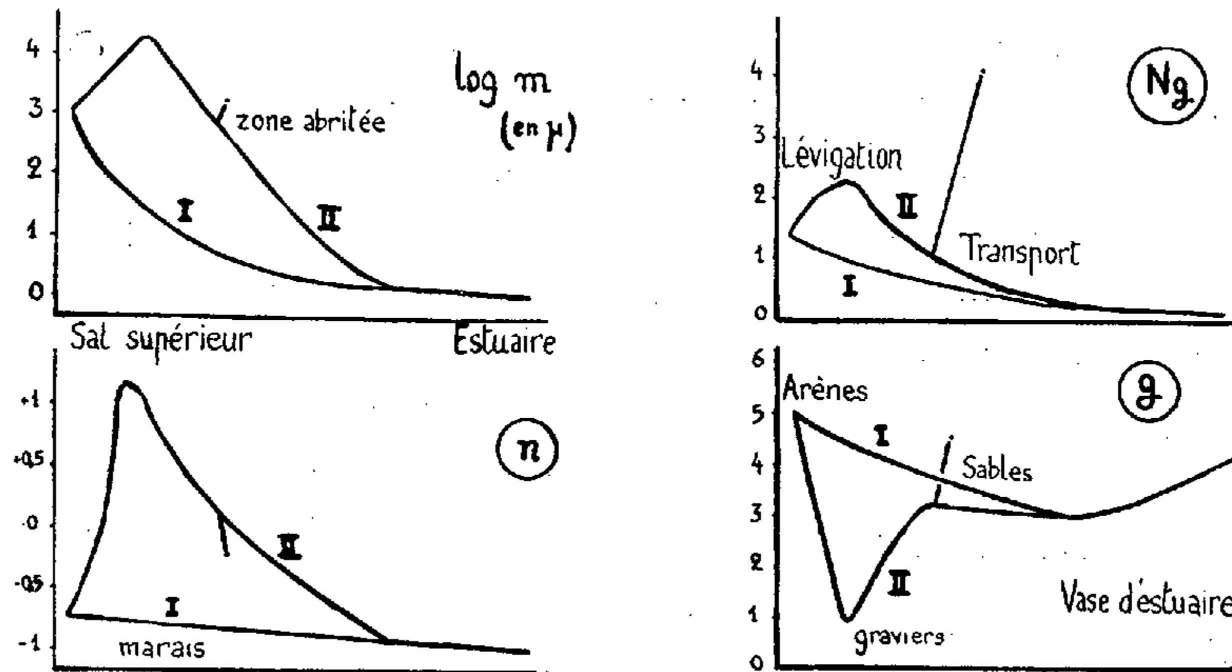
1° le long des ruisseaux à faible pente, on peut suivre une évolution lente semblable à celle observée dans une rivière plus importante, comme la Vilaine;

---

(1) *Bull. Soc. Géol. Fr.*, 6e série, 2, 1952, p. 155-167.

(2) *Bull. Soc. Géol. Fr.*, 6e série, 3, 1953 (à l'impression).

2° dans le haut-bassin, on constate que la phase fine des sédiments d'altération superficielle est préférentiellement entraînée. La phase grossière reste seule en place dans le lit du ruisseau, les fins se déposent progressivement en aval à mesure que la compétence du milieu transporteur diminue.



Variation des indices et de la médiane en fonction de la distance parcourue par les sédiments. — *n*, indice d'évolution; *g*, indice de classement; N*g*, indice de faciès. I : évolution le long des ruisseaux à faible pente. — II : Influence de la lévigation.

Dans le premier type évolutif, l'indice de faciès décroît depuis les arènes en place, faiblement paraboliques ($Ng = 1,30$) jusqu'aux vases estuariennes qui, en aval d'Auray, réalisent le faciès logarithmique parfait. L'indice d'évolution des arènes est déjà très bas ($n = -0,74$), il décroît sans à-coups jusqu'à -1. Il est de $-0,82$ dans les marais qui coupent le cours de la rivière aux environs de Locmiquel. L'indice de classement part de 5; il décroît sous l'influence du transport et remonte légèrement dans les zones de dépôt par excès de charge.

Le début du second processus est marqué au contraire par l'accroissement des indices de faciès et d'évolution. Le gradient de l'indice d'évolution est, contrairement au cas général, fortement positif, et l'on peut suivre la montée régulière de n à partir des arènes des coteaux à mesure que l'on se rapproche du fond des thalwegs; la progression se termine par des valeurs *positives* élevées : $+ 1,05$ près de la ferme de Pino. Le gradient de n change ensuite de signe et l'indice décroît jusqu'à la mer sous l'influence des phénomènes de transport. La lévigation entraîne une chute brusque de g; la phase fine n'est d'ailleurs pas entraînée en totalité jusqu'à la mer, mais reste mélangée au sable de rivière dans les zones abritées du courant : les indices de classement et surtout de faciès marquent là une remontée brutale.

Suivant une indication de A. Rivière, on peut envisager, pour donner

une idée des variations absolues de la granulométrie des sédiments, la variation de la *médiane*; la courbe tracée en portant le logarithme de la médiane en fonction de la distance géographique montre qu'elle passe de 1 mm pour les arènes à plus de 1 cm sous l'influence de la lévigation. Elle décroît ensuite régulièrement jusqu'aux environs de 1 μ; dans les zones estuariennes, la décroissance est freinée, sans doute par suite du brassage des sédiments par les courants de marée.

Les phénomènes de lévigation observés dans le haut-bassin ont donc pour effet de faire régresser dans l'échelle évolutive les sédiments sur lesquels ils ont exercé leur influence, aboutissant à des types paraboliques très poussés, au delà même du faciès linéaire par lequel certains sédiments repasseraient donc transitoirement. La granulométrie très spéciale de certaines formations des séries géologiques (sables de Lozère, par exemple) qui, bien qu'éloignées des roches qui ont pu leur donner naissance, ne sont pas « triées », pourrait peut-être ainsi s'expliquer par des actions de transport suivies d'un lessivage partiel.

Là où les courants ne sont pas trop rapides, les indices évoluent au contraire sans à-coups, et l'on passe insensiblement des vases de marais aux vases d'estuaire, les premières ne différant des secondes que par la proportion des matières organiques et l'absence de calcaire.

PALÉONTOLOGIE. — Microcodium *Glück est-il un organisme fossile?* Note (*) de M. **J. Harlan Johnson**, transmise par M. Paul Fallot.

Microcodium Glück fut rapporté tantôt aux Algues, tantôt à des cristallisations inorganiques. Après étude de riches matériaux du Miocène du Pacifique et du Crétacé supérieur-Éocène inférieur des Alpes, l'auteur conclut qu'il s'agit certainement d'un organisme fossile défini, à rapprocher des Algues.

En 1912, Glück décrivit du Miocène d'Allemagne méridionale sous le nom de *Microcodium elegans* des organismes arrondis ou aplatis formés de cristaux de calcite dont la disposition évoque des cellules en palissade autour de petits nuclei. J. Pia (1927), puis Emberger (1944) hésitèrent quant à leur attribution aux codiacées. L. Cayeux (1929) en signala dans l'Oligocène et les rapporta à des Algues calcaires. Par contre, P. Jodot (1938) nia l'origine organique de ces agrégats cristallins, suivi par L. Moret en 1952.

Ces formations furent récemment retrouvées dans le Miocène atteint par forages dans des îles du Pacifique occidental. D'autre part, M. P. Fallot me confia en 1950-1951 plus de 100 plaques minces et échantillons

(*) Séance du 29 juin 1953.

provenant d'un niveau constant compris entre le Sénonien pélagique terminal et le Nummulitique moyen transgressif du Nord des Alpes-Maritimes (France) et de la Haute-Stura (Italie).

Pour cette étude j'ai fait appel au Docteur William E. Ham, pétrographe et paléontologiste, Directeur du Service géologique de l'Oklahoma, au Professeur W. D. Mateer de la Colorado School of Mines, minéralogiste et micropaléontologiste, au Docteur Preston E. Cloud du U. S. Geological Survey (Washington), ainsi qu'à divers autres spécialistes. C'est leur avis aussi bien que le mien qui est résumé ici.

Description. — Il s'agit de corps sphéroïdaux ou elliptiques disposés en éventail ou en masses encroûtantes. En section, ils montrent une partie centrale circulaire ou allongée, le nucleus, entourée par des sortes de cellules en palissade qui, dans les formes circulaires, sont disposées en rosettes. Dans les formes encroûtantes, elles sont disposées parallèlement entre elles et perpendiculairement au nucleus qui est très allongé. La structure du nucleus n'est pas conservée. Les « cellules » en palissade consistent chacune en un seul cristal de calcite claire.

Que ces formes proviennent du Miocène pacifique de Kita-Daito-Jima, ou du Crétacé terminal des Alpes, elles ont des proportions comparables. La masse entière d'un individu mesure de 485 à 2 000 μ en longueur, de 400 à 500 μ en largeur. Le nucleus d'un diamètre de 80 à 135 μ varie en longueur de 140 à 630 μ. Les « cellules » en palissade, larges de 28 à 60 μ sont longues de 100 à 200 μ.

Les formes encroûtantes adhèrent à des débris de foraminifères, des galets calcaires, des fragments d'oursins ou des coraux. Celles qui sont sphéroïdales paraissent avoir crû sans support. Dans certains cas ces cristallisations ambiguës peuvent constituer un pourcentage considérable de la masse sédimentaire où elles sont noyées, dans d'autres elles forment un mince encroûtement soudant des galets jointifs. Tous les échantillons étudiés quels que soient leur âge ou leur provenance évoquent des eaux peu profondes et agitées.

Discussion. — Ces formes paraissent au premier abord résulter de l'accumulation de cristallisations inorganiques fortuites. Mais, tant dans le groupement des « cellules » que dans leurs rapports avec les corps voisins, l'on remarque des caractères qui s'opposent à cette interprétation simpliste.

Les cristaux de calcite formant chacun le remplissage d'une « cellule » s'éteignent sans ordre et jamais successivement. Ils ne sont pas disposés perpendiculairement aux corps étrangers avec lesquels ils sont en contact; les faisceaux de « cellules » des types encroûtants n'ont pas, avec leur entourage, les rapports qu'ils devraient avoir s'il s'agissait simplement de cristaux chimiquement formés.

Dans les formes sphéroïdales ne s'observent jamais les caractéristiques de

la structure fibro-radiale des ooïdes (oolithes). Quant aux sections transversales aux nuclei allongés en tubulures, s'il s'agissait de simples cristallisations calcaires, certains des individus dépasseraient dans le vide de la tubulure centrale, alors que, en fait, tout le vide qu'ils entourent est parfaitement arrondi et régulier.

En somme, les caractères physiques des cristaux ainsi que leurs rapports entre eux et avec les débris qu'ils enserrent ne répondent pas à l'arrangement qui devrait exister s'ils s'étaient formés sur les parois d'un espace vide ou selon un dispositif en ooïde, par des voies inorganiques. Encore moins peut-on, vu leur agencement ordonné, supposer qu'ils résultent de cristaux nés dans l'eau de mer par précipitation, puis sédimentés.

En revanche, l'examen attentif des formes à disposition tubuleuse, montre les « cellules » disposées radialement autour du tube. Celui-ci se bifurque quelquefois et l'on peut observer à sa terminaison une structure glandulaire. Plusieurs des formes sphéroïdales évoquent la disposition cellulaire de *Blastula* typiques (W. D. Mateer). L'agencement des cellules réalise une structure souvent analogue à celle des Algues vertes du genre *Codium*. Toutefois, dans les Algues calcaires connues de l'auteur, le carbonate de Ca sécrété est de teinte sombre, de grain très fin et ne révèle aucune structure cristalline aux grossissements usuels, alors que nos formes se caractérisent par le large développement de cristaux qui semblent constituer chacun le remplissage d'une « cellule ».

Conclusion. — *Midrocodium* Glück ne présente pas les caractères d'amas de cristallisations inorganiques fortuites.

C'est certainement le reste d'un organisme fossile. Ce que l'on peut reconstituer de sa structure, de sa croissance et de son écologie indique qu'il faudra probablement le rattacher aux Algues; mais ses relations avec les Algues actuelles ou fossiles sont inconnues. Même en reconnaissant ces incertitudes, il convient de conserver le nom créé par Glück, car il correspond à un organisme défini par sa structure, qui a dû végéter dans des eaux peu profondes et relativement agitées. Il existe dans le Danien des Pyrénées, abonde dans certains parages des Alpes françaises comme dans l'autochtone de la Haute-Stura d'Italie, où il appartient soit au Danien, soit à l'Éocène, se retrouve dans l'Oligocène (Sannoisien lacustre) de France et jusque dans le Miocène marin, tant en Allemagne que dans le domaine pacifique.

MÉTÉOROLOGIE. — *Sur le champ de température de l'atmosphère.* Note de M. **Raoul du Chaxel**, présentée par M. Pierre Lejay.

Au cours des mois de mars, avril et mai 1953, j'ai déterminé en 27 occasions le champ de température de l'atmosphère à différentes altitudes comprises

entre 900 et 3340 m. Les mesures ont été faites en avion dans le même secteur de la région parisienne, et régulièrement précédées par un sondage vertical de température et d'humidité. Ce sondage terminé, l'avion gagnait le niveau de vol choisi et, à partir d'un point donné, volait en ligne droite pendant 4 mn cap au soleil; après un virage à vitesse angulaire constante de 180° à droite, l'avion volait 4 mn au cap inverse, terminant cette partie de sa trajectoire par un virage analogue au premier, mais effectué à gauche; l'avion recommençait alors deux fois la manœuvre précédente. Ces caps ont été choisis pour assurer l'homogénéité des observations par rapport au rayonnement direct du soleil. La durée totale de l'opération a été limitée à une demi-heure pour éviter l'influence éventuelle de la variation diurne.

Ces manœuvres s'effectuant à une altitude-pression constante, on explorait ainsi chaque fois un élément de surface isobare que j'appellerai un « plateau », de 14×20 km environ. Des lectures de la température de l'air étant effectuées toutes les 15 secondes, étaient espacées d'environ 1 km; leur nombre se montait à 117 par plateau. On peut assigner aux températures corrigées des différentes causes d'erreur une précision au moins égale à 0,2 ou 0,3° C.

Les plateaux correspondent à des situations météorologiques diverses, mais leur majorité a été obtenue par ciel clair; pour trois couples d'entre eux le ciel comportait 7/10 de Cirrostratus, 6/10 d'Altocumulus et 7/10 de Cumulus, respectivement, mais les plateaux ont été effectués à 300 mètres au moins au-dessus ou au-dessous des couches nuageuses.

L'analyse préliminaire des résultats montre que tous les plateaux comportent des différences de température, l'amplitude ΔT de celles-ci étant comprise entre 0,3 et 2,8° C. En restituant la trajectoire de l'avion par rapport à l'air, on peut alors tracer pour chacun d'eux un réseau d'isothermes. Les figures obtenues montrent le plus souvent une organisation régulière de ces isothermes en noyaux allongés, alternativement « chauds » et « froids », qui suggèrent l'existence d'ondes dont la nature (ondes thermiques, de gravité, de frottement, etc...) ne peut encore être avancée en toute certitude.

En outre, si l'on définit une couche de l'atmosphère par la constance du gradient vertical de température entre les niveaux de pression p_0 (base) et p_1 (sommet), on constate que ΔT augmente linéairement, jusqu'à un certain niveau $p_m (p_0 > p_m > p_1)$, avec la différence entre le niveau du plateau et celui de p_0. En exprimant les cotes des niveaux en millibars, on trouve que l'équation $\Delta T = (1/10)(p_0 - p)$ s'applique à toutes les couches explorées.

On peut écrire de même, entre p_m et p_1 :

$$\Delta T = \frac{1}{13}(p - p_1).$$

L'intersection des deux droites représentant les équations précédentes

définit p_m et donne la valeur de l'amplitude maximum ΔT_M des différences de température susceptibles d'être rencontrées entre p_0 et p_1. En portant sur un graphique les couples de valeurs (ΔT_M, $p_0 - p_1$), on constate que les points obtenus s'alignent remarquablement sur une droite d'équation

$$\Delta T_M = \frac{1}{23}(p_0 - p_1) = 4,35 \times 10^{-2}(p_0 - p_1). \quad (1)$$

On voit donc que ΔT_M est indépendant de l'altitude et du gradient vertical (plusieurs plateaux ont été obtenus dans des isothermies et dans des inversions de température).

Il semble ressortir des résultats précédents, dans la limite où ils peuvent être généralisés, que l'atmosphère, même limpide, paraît divisée en couches d'inégale épaisseur et sensiblement horizontales. Chacune de ces couches est le siège d'un mouvement ondulatoire, ce qui entraîne une hétérogénéité des températures de toute surface isobare prise entre les limites de la couche. Un élément, de dimensions données, d'une telle surface présente donc des différences de température dont l'amplitude maxima, quand le niveau de cet élément varie, est proportionnelle à l'épaisseur de la couche.

Il semblerait d'ailleurs que le fait de considérer des éléments de surface de dimensions supérieures aux plateaux de 14×20 km explorés ne modifierait pas les valeurs que j'ai trouvées pour ΔT_M. Ceci reviendrait à dire que l'équation (I) a un caractère de généralité.

L'homogénéité des températures n'est réalisée que sur les surfaces limitant chaque couche, où le gradient vertical de température change de valeur. On voit donc par ce qui précède que l'on est conduit à modifier quelque peu la notion du gradient vertical de température telle qu'elle a été envisagée jusqu'à présent.

HISTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Interprétation nouvelle du fonctionnement de l'apex d'*Equisetum arvense *L.* Note de M. **Roger Buvat** et Mlle **Odette Liard**, présentée par M. Raoul Combes.

La cellule apicale ne se divise pas avec la fréquence que nécessiterait l'interprétation classique du fonctionnement apical de l'*Equisetum*. La structure apicale s'entretient par des mitoses de flanc qui réalisent un « anneau initial » analogue à celui qu'on trouve notamment chez *Triticum vulgare*.

La structure histologique de l'apex de divers *Equisetum* a été bien décrite par plusieurs auteurs anciens ou récents [1]; nous n'y reviendrons pas en détail. Rappelons seulement que ce méristème forme un petit cône terminé

(1) S. J. Golub et R. H. Wetmore, *Amer. J. Bot.*, 35, 1948, p. 755-767.

par une cellule plus grande, en forme de coin tétraédrique, la « cellule apicale ». Au-dessous se trouvent des cellules plates, empilées en files longitudinales, à membranes parallèles aux trois faces inférieures de l'apicale. Au centre, quelques cellules sont considérées comme l'extrémité de la moelle.

Tous les auteurs s'accordent pour admettre que la cellule apicale subit des cloisonnements successivement parallèles à chacune de ses trois faces internes, produisant, en ordre hélicoïdal serré, les files de cellules plates latérales. C'est à partir de ces cellules que s'édifient les verticilles foliaires, les nœuds et les entre-nœuds. Selon cette interprétation, l'apicale commande à toute l'histogénèse de la tige feuillée. Suivant les auteurs, son activité est continue (Vidal, Golub et Wetmore), ou discontinue (Reess) en période de croissance.

Reprenant une méthode appliquée déjà à d'autres plantes, nous avons étudié la répartition et la fréquence des mitoses dans les diverses parties du cône végétatif de nombreuses pousses en voie de croissance très active. Les mitoses des sections les plus axiales de 65 apex ont été reportées sur un calque à la chambre claire. Dans la région extrême du cône apical, qui se compose d'environ 30 à 40 cellules, nous avons relevé 390 mitoses. Si toutes les cellules se divisaient au même rythme, on aurait dû rencontrer en moyenne une dizaine de mitoses par cellule, nombre supérieur à la fréquence de division de l'apicale où 7 mitoses seulement ont été relevées. En réalité, les mitoses sont de *moins en moins fréquentes*, de la base au sommet du cône.

Nous déduisons de ces nombres et des caractères histocytologiques de l'apex que les cellules situées sur les flancs sont essentiellement les cellules régénératrices du méristème apical, périodiquement entamé à la base par l'édification des anneaux phyllogènes. Cette base est très comparable à l'*anneau initial*, décrit chez les Dicotylédones par Plantefol et que nous avons caractérisé cytologiquement, retrouvé chez les Gymnospermes par Camefort ([2]) et récemment dans le Blé ([3]). Les mitoses y sont très nombreuses, nous en avons compté 1140 dans les 65 apex.

La cellule apicale unique résulte à nos yeux de l'extrême réduction de l'apex, qui ne laisse plus subsister de cellules apicales tout à fait inactives, comme chez les Phanérogames. Mais nous pensons que cette cellule ne commande pas l'histogenèse apicale. Comme les cellules de flanc, elle reçoit des inductions prolifératrices nées dans la zone d'initiation folaire, inductions qui entretiennent normalement les mitoses des cellules de flanc

---

([2]) Références dans : *Ann. Sc. Nat. Bot.*, 11e série, **13**, 1952, p. 202-300.
([3]) *Comptes rendus*, **236**, 1953, p. 1989.

du cône apical, mais atteignent plus fréquemment le sommet que lorsqu'il s'agit d'un apex plus vaste.

Les métaphases apicales que nous avons observées ont d'ailleurs leur axe bien perpendiculaire à celui de l'apex et non oblique : si la cloison n'est pas exactement sagittale, c'est en raison de la forme pyramidale de la cellule.

Nous avons en outre constaté *plusieurs fois* que l'apicale tétraédrique peut être remplacée par deux cellules semblables.

La régularité des cloisonnements apicaux paraît donc imposée par la forme géométrique, mais n'impose pas de rôle préformateur à la cellule apicale, dont l'activité nous paraît très discontinue, comme Reess le pensait. Aussi croyons-nous que cette cellule est plus grande parce qu'elle s'accroît plus longtemps sans se diviser, plus différenciée parce qu'elle prolifère moins. Ceci est conforme à l'antagonisme général entre prolifération et différenciation.

En somme, la structure particulière de l'apex d'*Equisetum* nous paraît être une conséquence de son extrême réduction : le cône végétatif se compose de 30 à 50 cellules au-dessus de l'initium verticillaire. Nous devons remarquer qu'il est en somme très analogue à celui de *Triticum* ([3]), où la partie apicale inactive ne comporte plus que quelques cellules, et où la région organogène est superficielle, ne laissant pas de place à un « épiderme » autonome.

Il est significatif que ce rapprochement histologique et fonctionnel s'ajoute aux analogies anatomiques entre les *Equisetum* et les Monocotylédones (vaisseaux périphériques par exemple).

Récemment, Wetmore et Wardlaw ([4]) s'étonnaient en opposant la diversité des structures apicales des plantes vasculaires à l'uniformité de leurs rôles physiologiques. Cette diversité nous semble plus apparente que foncière, elle provient surtout des rapports de dimensions entre la zone apicale axiale et l'anneau initial, ces deux territoires étant apparemment présents dans tous les apex.

Si, alors, on compare « *grosso modo* » les apex des Préphanérogames (Foster, Camefort), des Gymnospermes (*id*), des Dicotylédones, des Monocotylédones, et des Ptéridophytes les plus évoluées, on est tenté d'admettre que l'évolution s'est traduite par la réduction de leurs dimensions et la simplification de leurs structures. Dans ce cas, les apex les plus évolués de tous seraient ceux de Monocotylédones telles que les Graminées (Blé) et surtout, au terme de la série, *ceux des Equisetum*.

([4]) *Ann. Rev. of Plant Physiol.*, **11**, 1951, p. 271.

MYCOLOGIE. — *Conjugaisons et multiconjugaisons du mycélium de Champignons levuriformes à pigment noir*. Note de M. **André Calandron**, présentée par M. Roger Heim.

La plasticité morphologique de ces Champignons mène au polymorphisme. Les propriétés des cellules, celles du noyau et de la membrane, varient lentement par multiplication végétative; une variation brusque surgit avec la naissance de la conidie. Mais les propriétés fondamentales sont identiques : l'affinité génitale des cellules conidiennes ou mycéliennes est seulement plus intense que celle des autres cellules.

Dans une Note récente [1], nous indiquions la possibilité pour des Champignons levuriformes à pigment noir de construire un appareil végétatif comportant des cellules bourgeonnantes, des cellules mycéliennes avec des formes intermédiaires.

La fréquence des conjugaisons des cellules plus ou moins mycéliennes n'atteint pas celle des conjugaisons entre conidies nées sur denticules et produites en bouquets ou sur radula. Du fait de l'union facile des cellules contiguës, les conjugaisons de deux cellules sont plus fréquentes que les multiconjugaisons; c'est l'inverse pour les conidies. Quelle que soit l'origine des fructifications parfaites, les différences entre elles ne sont que d'ordre secondaire, puisque après conjugaisons de cellules végétatives ou conidiennes en nombre quelconque, les processus fondamentaux concernant la division des noyaux, leur appariement, leur fusion en noyaux diploïdes, sont identiques, et les fructifications élaborées se comportent de la même façon.

Le *Melanchlenus eumetabolus* n. sp. servira de modèle pour cette étude.

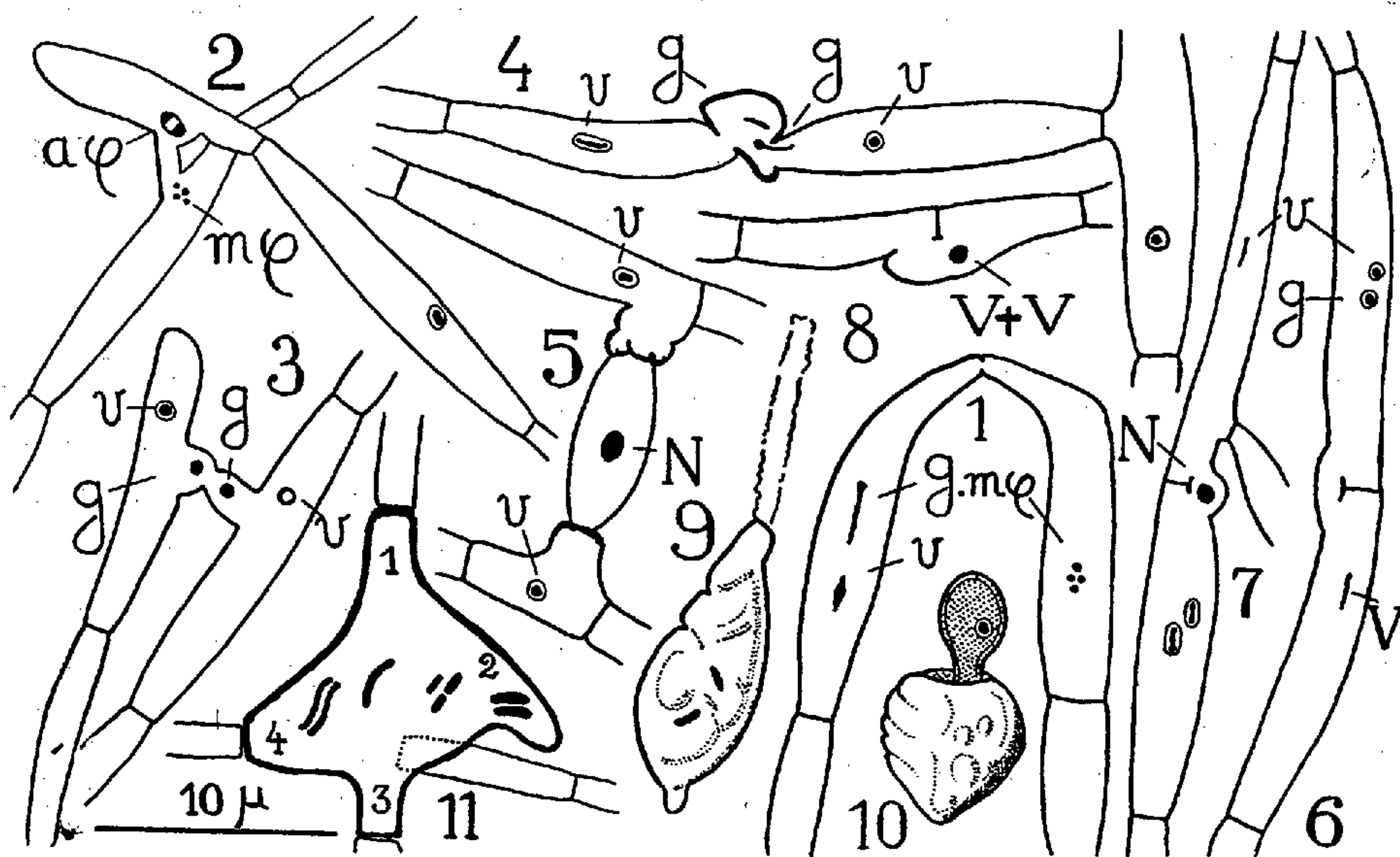
Les extrémités de deux filaments croissent l'une vers l'autre et se soudent (*fig.* 1) ou bien les deux cellules s'anastomosent latéralement (*fig.* 2). Le noyau végétatif de chaque cellule (noyau V) se divise par mitose (*fig.* 2; $m\varphi$ = métaphase, $a\varphi$ = anaphase) : deux noyaux-fils sont constitués, l'un est doué d'affinité génitale (noyau *g*), l'autre garde un caractère végétatif (noyau *v*). Les deux noyaux doués d'affinité génitale vont l'un vers l'autre, la fusion se réalise dans l'isthme de conjugaison (*fig.* 3 à 5); $g + g = \mathrm{N}$, noyau diploïde. La jeune fructification s'isole par cloisonnement (*fig.* 5). Les cellules-mères gardent leur vitalité ou dépérissent. Il n'est pas remarqué de caractère + et — aux cellules.

Si le canal de conjugaison est court, la fructification englobe l'une des cellules végétatives, parfois les deux. C'est le cas habituel lorsque deux cellules contiguës se conjuguent, l'isthme chevauchant la cloison (*fig.* 6 à 9).

---

[1] *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1598.

Les variantes signalées dans les conjugaisons de conidies se retrouvent; exemples : après conjugaison de deux cellules, un seul noyau végétatif (V) se divise, le noyau doué d'affinité génitale, *g*, s'en va fusionner avec le noyau « végétatif », V, de l'autre cellule; le noyau diploïde se place dans l'isthme ou bien dans la cellule qui n'a plus de noyau haploïde et qui deviendra fructification ($N = g + V$). Deux noyaux « végétatifs », V, ayant acquis une affinité génitale sans raison apparente fusionnent dans l'isthme (*fig.* 8).



Le cytoplasme de la jeune fructification prend une importance variable. La paroi se distend en conséquence; elle garde son épaisseur, mais elle émet extérieurement des lacets ayant l'épaisseur normale des membranes (0,2 μ) et une largeur égale ou légèrement supérieure. Cette croissance pariétale se fait par circonvolutions et replis digitiformes qui recouvrent la paroi primitive, se soudent avec elle et entre eux, s'enchevêtrent, se superposent et forment une seule paroi épaisse (0,7-0,8 μ), lisse, noire, bosselée (*fig.* 9 et 10). La fructification mûre donne un tube germinatif évoluant en appareil végétatif dont chaque cellule a un noyau haploïde ayant deux chromosomes.

Les multiconjugaisons des cellules végétatives, morphologiquement nettes, sont cytologiquement difficiles à interpréter. Les quatre cellules ayant participé à la construction de la fructification (*fig.* 11) avaient laissé des vestiges permettant de situer leur position primitive; mais assiste-t-on à une division des noyaux diploïdes ?

Les modes de conjugaison et de multiconjugaison entre conidies et cellules végétatives sont semblables à ce qui vient d'être décrit. Le stérigmate de la conidie ne sert pas d'isthme de conjugaison.

PÉDOLOGIE. — *Constitution des principaux sols de la Guyane.*
Note de M. **François Colmet-Daage**, présentée par M. Raoul Combes.

Les sols de la Guyane peuvent être classés en trois groupes correspondant à leurs conditions de formation : 1° terres basses d'origine marine, riches en argile, de type mica, et en bases échangeables ; 2° sédiments continentaux, kaoliniques, pauvres ; 3° terres hautes, formées aux dépens des roches sous-jacentes, dont la composition et la richesse sont fonction de la nature du matériel originel et de l'âge.

A la suite d'une prospection pédologique en Guyane, nous avons été conduit à distinguer trois grands groupes de sols :

— Les « terres basses » ou argiles bleues, d'origine marine récente;

— Les terres de la plaine côtière, formées par des sédiments continentaux.

— Les « terres hautes », formées par altération de la roche sous-jacente.

En voici les principales caractéristiques :

Les terres basses, inondées durant la majeure partie de l'année et lors des fortes marées, ont une teneur en argile élevée, 50 à 60 %, et une teneur en sable inférieure à 4 %. Cette composition est à peu près constante sur tout le profil.

L'argile est constituée par un mélange en proportions voisines de kaolinite d'une part, d'illite et d'hydromicas d'autre part. L'illite est généralement interstratifiée avec des vermiculites et, dans un cas, on a pu déceler la présence de montmorillonite [1]. La proportion d'illite, très élevée dans les boues marines situées à quelques centaines de mètres du rivage, diminue lorsque l'on passe à des dépôts plus anciens en remontant le cours des rivières. On retrouve le fait classique montrant que les formations marines se caractérisent par l'abondance des minéraux à feuillet de type mica [2].

La teneur en éléments échangeables oscille autour de 20 milliéquiv-g pour 100 g de sol. Plus élevée dans les dépôts récents, elle s'abaisse au voisinage de 12 milliéquiv dans les dépôts anciens, et tombe à 1 milliéquiv environ dès que l'on passe aux dépôts, marécageux ou non, d'origine continentale. Elle augmente avec la profondeur ainsi que le pH qui, toujours inférieur à 6 en surface, peut devenir légèrement supérieur à 7. La proportion de magnésium dans les cations échangeables, généralement

[1] S. Hénin, *Mission pédologique en Guyane française*, septembre-décembre 1950, p. 11.

[2] Millot, *Géologie et prospection minière*, fasc. 2, 3, 4, 1949.

voisine de 0,75, peut atteindre 0,9 dans les dépôts anciens. La proportion de sodium échangeable dépasse rarement 0,1 mais les teneurs en ClNa sont parfois élevées.

Les bases non échangeables ([3]) sont essentiellement représentées par le magnésium et le potassium. La teneur globale est voisine de 70 milliéquiv, plus élevée dans les dépôts récents, plus faible dans les dépôts anciens.

Les terres basses sont en grande partie recouvertes par une couche de matière organique tourbeuse, dont l'épaisseur peut atteindre 3 m. Le rapport C/N, voisin de 25 à 30, s'abaisse à 10 au voisinage de l'argile. Le pH est rarement supérieur à 4 et les teneurs en éléments utiles ([3]), hormis l'azote et le phosphore, plus faibles que dans l'argile sous-jacente.

Des teneurs élevées en soufre total (3 à 4 g de S % de sol) en partie sous forme de composés insolubles, ont été constatées dans des horizons organiques inondés à certaines périodes de l'année par les eaux saumâtres, ainsi que dans d'anciens horizons organiques recouverts par un dépôt argileux. Ces derniers, après exposition à l'air, sont très acides (pH inférieur à 3) et libèrent dans l'eau des quantités élevées et toxiques de fer et d'alumine.

Les sols de la plaine côtière sont caractérisés par une teneur élevée en sable fin. Ils sont le plus souvent très lessivés, devenant argileux en profondeur, ou podzolisés présentant des alios ferrugineux ou humiques.

Les sols des terres hautes sont le plus souvent argileux et très profonds et donnent lieu dans certains cas à la formation de concrétions ou de cuirasses latéritiques.

Dans ces deux groupes de sols, l'argile est essentiellement constituée par de la kaolinite associée à des hydroxydes de fer et d'aluminium dont les teneurs sont souvent très importantes. Des constatations analogues ont été effectuées sur les produits d'altération situés au voisinage immédiat de la roche-mère ([4]).

Les teneurs en bases échangeables et non échangeables, pour une teneur en argile égale à celle des terres basses, sont respectivement voisines de 1 et 10 milliéquiv pour 100 g de sol, le calcium étant généralement l'élément dominant. Toutefois les teneurs en bases non échangeables, surtout en potassium et en magnésium, sont nettement plus élevées, dans certains sols de la plaine côtière, situés au voisinage des terres basses où l'on note la présence de faibles quantités de minéraux à 10 Å, et sont parfois voisines de celles des terres basses dans des sols jeunes formés sur roches-mères riches en bases.

Le pH est le plus souvent compris entre 4 et 5.

([3]) Extraction par l'acide nitrique bouillant.

([4]) S. Caillère et S. Hénin, *An. Agro.*, n° 4, 1951, p. 414-424.

Ces résultats permettent de prévoir les aptitudes agricoles, très différentes de ces sols, ainsi que les méthodes de mises en valeur qui leur seront les plus appropriées.

CHIMIE AGRICOLE. — *Fixation de l'azote minéral par les microorganismes au cours de la décomposition des matières organiques dans le sol.* Note de Mlle **Ginette Sylvestre** et M. **Pierre Boischot**, présentée par M. Albert Demolon.

Dans deux Notes précédentes ([1]) nous avons précisé les quantités d'azote ammoniacal ou nitrique qui, dans différentes conditions, étaient fixées par les microorganismes au cours de la décomposition des pailles dans le sol.

Nous avons ensuite comparé, à ce même point de vue, différentes matières organiques (M. O.) susceptibles d'être incorporées au sol.

Essais *in vitro*. — *Mode opératoire*. — On a adopté la même technique que précédemment, à savoir : 100 g de terre provenant d'un sous-sol argileux de Seine-et-Oise, pauvre en azote nitrifiable (0,02 °/₀₀) sont additionnés de 2 g de la matière organique expérimentée, arrosés avec 20 cm³ d'une solution de sulfate d'ammoniaque renfermant 100 mg d'azote. Après 10 jours, on dose l'azote ammoniacal et nitrique après extraction par 500 cm³ d'une solution normale de $CaCl_2, 6H_2O$. La différence entre l'azote mis en expérience (déduction faite de N fixé par voie physico-chimique sur le sol) et l'azote extrait, mesure la quantité de N minéral transformé en N microbien.

Les résultats obtenus ont été les suivants :

	Teneur % de la M. O. en N.	N apporté par 2 g de M. O. (mg).	N absorbé par les microorganismes. (mg).
Glucose	0	0	32,8
Amidon	0	0	23,8
Paille	0,5	10	23,8
Cellulose	0	0	20,3
Fumier de cheval (poudre)	1,72	34,4	7,1
Sciure de bois	0,18	3,6	3,9
Lignine	0	0	3,9
Foin de luzerne	2,32	47,6	2,1
Tourbe de vallée	1,81	31,2	2,1

Essais en vases. — *Mode opératoire*. — Chaque vase contenant 10 kg de la même terre à laquelle on avait ajouté 200 g de la matière organique expérimentée et 1,2 g d'azote ammoniacal (soit 5 kg par tonne de M. O.). L'humidité était maintenue à 20 % pendant toute l'expérience. (L'azote a été apporté en quantité inférieure à l'optimum pour mieux noter les effets dépressifs.)

([1]) *Comptes rendus*, **232**, 1951, p. 436 et 2253.

La plante expérimentée a été l'orge.

Pour chaque essai, la récolte a été effectuée :

1° en vert, un mois après la levée;

2° en grain, à la maturité.

Nous avons obtenu les résultats suivants :

Matière organique apportée.	Récolte en vert		Récolte en grain	
	par vase.	indice de comparaison.	par vase.	indice de comparaison.
Témoin sans M. O.	21,9	100	33,7	100
Glucose	4,9	22,3	13,3	40,5
Paille	1,6	7,3	2,7	6,3
Foin	29,9	136,3	53,2	162,3
Sciure	12,2	55,6	15,8	48,2
Fumier	31,2	142,1	70,8	215,9

De ces deux séries de nombres, on peut tirer les conclusions suivantes :

Les essais *in vitro* montrent que le glucose, l'amidon, la paille et la cellulose contenant très peu ou pas d'azote mais se décomposant assez rapidement, absorbent de 10 à 12 kg d'azote par tonne, nombre déjà trouvé précédemment pour la paille. (Le glucose a absorbé un peu plus, soit 15 °/₀₀.)

La sciure de bois, la lignine et la tourbe, du fait de leur décomposition beaucoup plus lente n'ont absorbé que de faibles quantités d'azote dans le temps considéré.

Le fumier de cheval et le foin de luzerne à décomposition rapide, mais riches en azote contribuant à la constitution de corps microbiens, n'ont utilisé que très peu de N.

Les essais en pots confirment ces conclusions.

En effet, l'effet dépressif dû au manque d'azote est massif pour la paille et le glucose. La décomposition de ce dernier étant plus rapide, l'effet dépressif se manifeste moins longtemps et se trouve atténué à la récolte par rapport à celui de la paille. L'action dépressive de la sciure est moins marquée, étant donné la lenteur de sa décomposition ; elle est d'ailleurs continue et la récolte en grains ne montre aucune amélioration par comparaison avec la récolte en vert.

Pas d'effet dépressif pour le fumier et le foin. La plante profite de l'excédent d'azote incorporé — et des autres éléments fertilisants qu'ils contiennent — pour donner des rendements nettement supérieurs aux témoins.

Observations sur la Note précédente,
par M. ALBERT DEMOLON.

Les résultats ci-dessus relatifs aux phénomènes biochimiques de l'humification confirment l'origine microbienne de l'azote humique; ils comportent en outre d'importantes conséquences pratiques qu'il y a lieu de souligner :

1° L'apport au sol en automne de matière organique ayant un rapport C/N élevé (> 30) comme la paille des céréales, assure un stockage temporaire de N minéral à l'état de N organique, d'où une action protectrice comparable à celle des cultures dérobées à l'égard des pertes causées par le lessivage hivernal des sols. L'effet immédiat est *dépressif*.

2° Les phénomènes sont différents dans le cas des engrais verts ayant un rapport C/N beaucoup plus bas (< 20) qui constituent une source de N pour la culture suivant *immédiatement* leur enfouissement.

Ces principes, tirés de faits constants et précis, doivent s'imposer à l'agronome.

PHYSIOLOGIE. — *Étude du foie de Rat soumis à un régime contenant du cholestérol et un cancérigène (p-diméthylaminoazobenzène).* Note (*) de M. **Guy Clément**, Mmes **Jacqueline Clément** et **Éliane Le Breton**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

L'ingestion prolongée durant deux ans d'un régime normal, à base de caséine, additionné de cholestérol et de jaune de beurre ne provoque chez le Rat ni stéatose ni hépatome, alors que ce même régime avec cholestérol seul donne une stéatose considérable et avec jaune de beurre seul s'avère cancérigène. La composition en lipides et protéines du foie total et des structures est étudiée.

Nous avons décrit précédemment (1) les caractéristiques du foie gras obtenu en ingérant au Rat, durant un an ou plus, un régime normal (2), additionné de cholestérol; nous rapporterons ici les principaux résultats concernant le tissu hépatique d'animaux ayant reçu pendant 2 ans ce même régime au cholestérol, mais additionné de 0,6 ‰ de *p*-diméthylaminoazobenzène (jaune de beurre). Les rats mâles, souche Wistar, ont été sacrifiés après 24 h de jeûne. Aucun animal n'a présenté de troubles pathologiques apparents, on ne décèle macroscopiquement aucune stéatose, aucune formation tumorale. Les foies ont un aspect granuleux avec des nodules mucilagineux de la grosseur d'une tête d'épingle.

Examen histologique (3). — Les cellules hépatiques présentent des caractères morphologiques très divers; le plus souvent elles sont groupées en territoire de forme et étendue très variées. On y trouve fréquemment un protoplasme fortement basophile et des noyaux très colorables, parfois

(*) Séance du 29 juin 1953.

(1) G. Clément, J. Clément et E. Lebreton, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 2006.

(2) Caséine, 25; saccharose, 50; saindoux, 10; agar-agar, 2,5; levure vitaminée, 2,5; mélange salin, 5; cholestérol, 5, + toutes les vitamines lipo et hydrosolubles, y compris la choline, en quantités définies et optima.

(3) M. Ch. Oberling a fait l'examen histologique de ces foies.

pycnotiques, ces aspects semblant correspondre à un début de cytolyse. On observe des vacuoles lipidiques de tailles diverses et parfois quelques ébauches de cirrhose. Enfin en plusieurs régions on constate la formation d'adénomes biliaires caractéristiques. Les mitoses sont pratiquement inexistantes et les noyaux dans l'ensemble peu modifiés.

Étude biochimique. — Les résultats sont la moyenne de 3 séries portant chacune sur 5 à 7 foies; les phosphatides des structures n'ont été analysés que sur une série. Les valeurs sont comparées soit à celles des foies *normaux* (régime standard), soit à celles des foies *témoins* (régime standard + cholestérol, sans cancérigène).

Foie total. — On constate par rapport au foie normal une chute importante (30 %) de la teneur en protéines du tissu frais (156 mg/g au lieu de 227), chute plus accentée que dans le cas des foies témoins et que ne compense pas l'augmentation de poids de l'organe. En effet s'opposant à la forte stéatose des témoins, la teneur en lipides totaux est ici normale (70 mg/g). Mais la concentration en phosphatides a diminué parallèlement à celle des protéines (17,3 mg/g au lieu de 24,3 mg chez le normal) de sorte que le rapport Phosphatides/Protéines reste sensiblement normal, alors que le rapport A. G. phosphatides/A. G. totaux est très abaissé. Enfin le rapport glycérides/esters du cholestérol égal à 3, est plus faible que chez le normal, mais plus élevé que chez les témoins où il tombait à 0,6 en raison de l'énorme accumulation d'esters du cholestérol.

Structures. — Nous ne relèverons ici que les faits caractéristiques.

1° *Lipides libres.* — Dans le foie normal, ils font 1/5 au plus des lipides totaux, ici ils atteignent 1/3 contre 3/4 dans les foies témoins. Leurs acides gras appartiennent pour 82 % aux glycérides, 10 % aux esters du cholestérol, 8 % aux phosphatides contre 54,43 et 3 % respectivement dans le cas des témoins. Dans le foie gras au cholestérol la presque totalité des esters du cholestérol de la cellule était à l'état libre, ici seulement la moitié, l'autre étant liée aux structures.

2° *Lipides liés.* — Comme chez les témoins, on constate une chute du pourcentage des phosphatides appartenant à la phase cytoplasmique dispersée par rapport au foie normal. La répartition des glycérides liés est très voisine de ce qu'elle est chez le normal. De même que dans la cellule hépatique normale, l'indice d'iode des phosphatides va croissant des mitochondries aux microsomes et à la phase cytoplasmique dispersée, tandis que celui des glycérides varie en sens inverse, mais en aucun cas l'indice d'iode des glycérides n'est supérieur à celui des phosphatides.

En ce qui concerne les protéines, on note que la chute plus ou moins accentuée de la teneur du foie total en ce constituant est due uniquement à une diminution de la part revenant à la phase cytoplasmique dispersée.

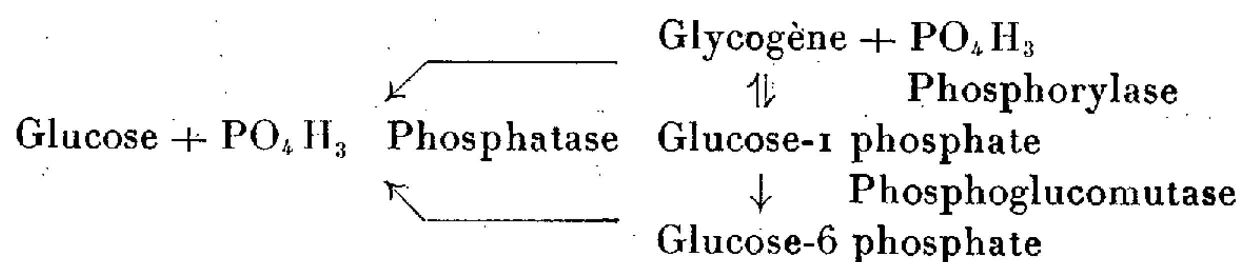
Étant donné que par ailleurs la teneur de cette phase en lipides liés est normale, on est conduit à penser que la quantité de cytoplasme de la cellule hépatique se trouve réduite par rapport à l'ensemble des organites (noyau, mitochondries, microsomes). Cette constatation, qui s'étend à d'autres types de foies anormaux étudiés par nous (régime au cholestérol, régimes au riz avec ou sans adjonction de cancérigène) est importante, en raison de la localisation spécifique dans le cytoplasme de systèmes enzymatiques importants, liés au métabolisme des lipides.

Il ressort de cette étude que *l'introduction du jaune de beurre, dans le régime utilisé, atténue considérablement l'effet stéatogène du cholestérol et que, par ailleurs, le cholestérol à la dose de 5 % empêche l'effet cancérogène de ce colorant azoïque*, fait d'autant plus curieux qu'on attribue souvent au cholestérol ou à ses dérivés un rôle favorisant la cancérisation. La présence simultanée dans le régime des deux molécules inhibe leurs effets propres. On pourrait penser que le métabolisme des lipides est modifié dans un sens tel que les troubles qui conduisent à la cancérisation sont retardés ou empêchés. La stéatose n'est ici décelable que par l'augmentation du rapport lipides libres/lipides totaux, la chute des teneurs en phosphatides est parallèle à celle des protéines. Quelques recherches, faites pour élucider le mécanisme de la double inhibition constatée, ont, dès à présent, mis en évidence une accumulation anormale dans la cellule hépatique de produits du métabolisme intermédiaire des phosphoaminolipides (esters phosphoriques). Nous poursuivons cette étude.

PHYSIOLOGIE. — *Sur la présence d'une phosphorylase chez l'Ascaris du Porc.* Ascaris Lumbricoides *Linné*, 1758. Note (*) de MM. **Raymond Cavier** et **Jean Savel**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Il existe, dans les organes de l'Ascaris du Porc, mais non dans le liquide périviscéral de ce Nématode, une phosphorylase surtout active en milieu acide (pH 5,8).

Les résultats que nous avons obtenus dans nos précédents travaux sur le métabolisme glucidique de l'Ascaris ([1]) nous ont conduits à rechercher chez ce Nématode la présence éventuelle d'une phosphorylase comparable à celle qu'on trouve chez les Vertébrés et dont le mode d'action peut être résumé par le schéma suivant :



(*) Séance du 29 juin 1953.

([1]) *Comptes rendus*, **234**, 1952, p. 2562.

Nous avons cherché à mettre en évidence, dans les divers organes de l'Ascaris du Porc, la phosphorylase, en suivant les effets spécifiques de cet enzyme, à savoir, l'hydrolyse du glycogène d'une part, et d'autre part, la synthèse de ce glucide, à partir du glucose-1 phosphate, en nous inspirant des importantes recherches des Cori.

1° *Étude de la réaction d'hydrolyse du glycogène.* — Un poids donné du tissu à examiner est trituré avec du sable lavé, puis additionné de 10 cm^3 de solution tampon M/30 aux phosphates de Sörensen, correspondant au pH désiré; après chauffage à 60°C pendant 10 mn pour inhiber la phosphoglucomutase, le milieu refroidi est additionné de glycogène (0,03 à 0,05 %), chlorhydrate de cystéine (0,2 %), acide adénylique (0,003 %), fluorure de sodium (0,01 %) qui inhibe complètement la phosphatase acide [2], toluène (V gouttes) et solution de Cl Na à 9 ‰ (q. s. p. 50 cm^3). Le tout est porté à l'étuve à 37°C pendant 4 h; au début de l'expérience, puis toutes les heures, on détermine la concentration en glycogène [3] et en phosphore [4], en ayant soin d'effectuer la désalbumination trichloracétique à 0°C pour respecter l'ester de Cori.

Nos résultats, exprimés par le pourcentage de diminution du glycogène et du phosphore, par rapport aux teneurs initiales, sont groupés dans le tableau I.

TABLEAU I.

Organe.	Temps en heures.	Pourcentage de diminution du glycogène. pH 5,8.	pH 7,2.	pH 8,2.	du phosphore. pH 5,8.	pH 7,2.	pH 8,2.
Intestin	1	11,2	8	7	11	7	8
	2	14	13	8	15	12	9
	3	18	14	10	20	15	12
	4	20	15,5	13	22	20	14
Tégument + muscle	1	20	17	15	20	16	14
	2	25,5	23	20	25,8	22	18
	3	26,6	25,5	25	27,8	24	24
	4	28,3	26	25	28	26	24,5
Ovaire	1	14,4	9	7	14,8	11,9	6,6
	2	18,5	17	12	20	17,7	11,8
	3	22,2	20	15	23	19	15
	4	23,5	20,3	16	24,4	21	18
Testicule	1	3,4	5,2	4,3	4	4	3
	2	8,1	7,5	5,2	9,8	8	6
	3	10	8,4	6,3	11,5	9	7
	4	9,8	8,9	6,3	12	9	8

(2) *Bull. Soc. Chim. Biol.*, **33**, 1951, p. 1391.
(3) *J. Biol. Chem.*, **100**, 1933, p. 485.
(4) *J. Biol. Chem.*, **59**, 1924, p. 255.

2° *Étude de la synthèse enzymatique du glycogène.* — Un poids donné de tissu frais (environ 5 g) est trituré avec du sable lavé et additionné de 10 cm³ de solution tampon au véronal; un chauffage de 10 mn à 60°C assure l'inhibition de la phosphoglucomutase; après refroidissement, on ajoute : glucose-1 phosphate (0,5 %), chlorhydrate de cystéine (0,2 %), acide adénylique (0,003 %), glycogène [5] (0,01 %), toluène (V gouttes), fluorure de sodium (0,1 %), solution de Cl Na à 9 ‰ (q. s. p. 50 cm³). Le tout est maintenu pendant 4 h à l'étuve à 37° C, et, comme précédemment, on détermine au début de l'expérience, puis toutes les heures, la concentration du milieu en glycogène et en phosphore. Les résultats de ces essais, exprimés par le pourcentage d'augmentation du glycogène et du phosphore, par rapport aux concentrations initiales sont rassemblés dans le tableau II.

TABLEAU II.

		Pourcentage d'augmentation					
		du glycogène.			du phosphore.		
Organe.	Temps en heures.	pH 5,8.	pH 7,2.	pH 8,2.	pH 5,8.	pH 7,2.	pH 8,2.
Intestin	1	38,4	14,4	7,7	36	14	4,1
	2	46	34,6	12,5	44	31,5	9,5
	3	49	39	27	46,4	36,5	25
	4	56,7	46	36,5	50	44	37
Tégument + muscle	1	40	32,1	22,3	34,7	29,6	22,5
	2	43,7	34	28,5	44,3	34,6	28,2
	3	45,5	41	31,2	46,4	41,4	31,4
	4	53,5	42,8	35,7	53,9	42,8	34,8
Ovaire	1	38	30	28	38	34	26,5
	2	43	38	34,5	41	38	34
	3	52	43	39	56	45	38
Testicule	1	11,3	8,2	4,1	12	8,3	4
	2	14,4	10	8,2	16	12	8,3
	3	16	9,2	9,2	20,1	12	8,3

PHYSIOLOGIE CELLULAIRE. — *Répartition du système de désaturation des acides gras supérieurs au niveau des structures dans la cellule hépatique du Rat normal.* Note de Mlle **Arlette Jacob**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Des expériences faites sur les diverses structures cellulaires séparées par centrifugations fractionnées, ont permis de montrer que le système enzymatique complexe qui assure la désaturation des acides gras supérieurs est spécifiquement localisé dans la phase cytoplasmique dispersée. Les structures ne contiennent aucun des trois apo-enzymes de ce système.

(5) On sait que la phosphorylase est incapable de synthétiser le glycogène en l'absence d'une petite quantité de ce polysaccharide dans le milieu.

Le système enzymatique déshydrogénant, qui introduit une double liaison en position 9 : 10 dans la molécule des acides gras supérieurs, a été étudié par Lang, Annau, puis J. Champougny et E. Le Breton, sous le nom de *désaturase*. Nous avons pu montrer [1] que ce système est constitué par trois enzymes distincts travaillant en association, à savoir :

la xanthine oxydase dont le rôle est mal défini jusqu'à présent, mais dont la présence est nécessaire; cet enzyme est contenu dans la fraction précipitant entre 20 et 30 % de SO_4Am_2, que nous désignons par P_{30};

la phosphorylase assurant la phosphorylation qui précède obligatoirement la désaturation des acides gras;

la désaturase proprement dite, responsable de la déshydrogénation conduisant à l'introduction d'une double liaison. Phosphorylase et désaturase se trouvent, pour une part importante, dans le précipité P_{50}, obtenu pour une concentration comprise entre 40 et 50 % de SO_4Am_2 dans le milieu.

Au cours du fractionnement pour une concentration entre 30 et 40 % de SO_4Am_2 on obtient un précipité P_{40} qui contient les trois apoenzymes. La désaturation est mesurée en présence de palmitate de Na pris comme substrat, d'adénosine et de vitamine PP comme coenzymes. L'activité enzymatique est exprimée par le temps de décoloration du bleu de méthylène selon la méthode de Thunberg. Pour déterminer les teneurs en xanthine-oxydase, l'hypoxanthine sert de substrat; ce système fonctionne sans coenzyme.

Nous avons travaillé sur le foie de Rat, les structures cellulaires ont été séparées par la méthode de Chauveau et Clément [2] qui les livre à l'état pur, en presque totalité. Chaque type de structures ainsi que le cytoplasme dispersé a été soumis au fractionnement par le sulfate d'ammonium. Les activités enzymatiques de chaque fraction sont toujours exprimées par gramme de foie frais mis en œuvre au départ.

Le tableau ci-dessous résume les résultats de deux expériences prises comme exemple : les activités sont l'inverse des temps de décoloration du bleu, exprimés en minutes.

	P_{30} + hypoxanthine.		P_{30} + P_{50} + coenzymes + palmitate.		P_{40} + coenzymes + palmitate.	
Fractions.	I.	II.	I.	II.	I.	II.
Foie total	$10^{mn},15$	$3^{mn},15$	8^{mn}	$5^{mn},45$	$9^{mn},30$	$12^{mn},05$
Noyaux	$30^{mn},35$	$20^{mn},05$	∞	30^{mn}	∞	∞
Mitochondries......	∞	∞	∞	∞	∞	∞
Microsomes	∞	∞	∞	∞	∞	∞
Phase dispersée....	$15^{mn},35$	$4^{mn},05$	$4^{mn},50$	$4^{mn},45$	3^{mn}	$5^{mn},20$

(1) *C. R. Soc. Biol.*, 1953, séance du 27 juin (sous presse).

(2) *Comptes rendus*, **232**, 1951, p. 2144.

L'examen du tableau montre que les microsomes et mitochondries sont totalement dépourvus de xanthine oxydase (colonne 1); cet enzyme est présent en petite quantité dans les noyaux, on la retrouve pour une part très importante dans la phase cytoplasmique homogène.

La fraction P_{50}, additionnée de P_{30} est totalement inactive vis-à-vis du palmitate dans le cas des mitochondries et microsomes, et ceci même si le P_{30} ajouté est un précipité actif, provenant du foie total, par contre cette fraction est souvent plus active lorsqu'on l'isole à partir de la phase cytoplasmique qu'à partir du foie total homogénéisé. Les noyaux contiennent peu ou pas de phosphorylase et de désaturase. Les résultats sont identiques si on considère la fraction P_{40} qui contient les trois enzymes du système de désaturation.

Étant données les théories émises sur le rôle des phosphatides dans la désaturation des acides gras, on aurait pu s'attendre à ce que dans la cellule hépatique, les mitochondries proportionnellement plus riches en phosphatides que les microsomes ou le cytoplasme, soient le lieu électif de localisation du système désaturant, comme elles le sont pour le système oxydant les acides gras supérieurs.

Il n'en est rien, elles sont totalement dépourvues de l'un ou l'autre des trois enzymes de ce système.

Nous n'avons isolé que les microsomes sédimentant en 2 h dans un champ de 50 000 g, mais l'absence totale d'enzymes sur cette fraction permet, en toute logique, d'affirmer que les microsomes restant dans le cytoplasme dispersé en sont également dépourvus.

Enfin le fait de trouver pour le cytoplasme dispersé une activité désaturante plus grande que celle du foie total nous permet de conclure que la désaturation des acides gras supérieurs en Δ 9 : 10, a lieu uniquement au sein de la phase cytoplasmique, à l'exclusion des structures.

Cette conclusion est intéressante à rapprocher des résultats de E. Le Breton et coll. (3) concernant les valeurs de l'indice d'iode des acides gras des phosphatides pour les diverses fractions de la cellule hépatique, et montrant que les acides les plus désaturés sont ceux du cytoplasme, ce qui est en parfait accord avec la conclusion de nos recherches.

Conclusion. — La phase cytoplasmique homogène de la cellule hépatique contient la totalité du système enzymatique complexe responsable de la désaturation des acides gras supérieurs.

---

(3) J. Chauveau, G. Clément et E. Le Breton, *Arch. Sc. Physiol.*, 5, 1951, p. 305.

NUTRITION. — *La vitamine D, facteur de régulation du pouvoir physiologique de fixation du calcium.* Note de M. **Jean Causeret**, présentée par M. Robert Courrier.

La vitamine D_3, qui augmente le pouvoir de fixation du calcium de l'organisme chez le Rat lorsque le régime est peu riche en calcium, tend au contraire à l'abaisser lorsque le régime contient cet élément en quantité importante.

L'influence de la teneur du régime alimentaire en calcium sur l'utilisation physiologique de cet élément a fait l'objet de divers travaux [1] chez des animaux recevant de la vitamine D. Par contre, cette influence n'a jamais été étudiée de manière systématique chez des sujets ne recevant pas de vitamine D. En conséquence, on ne savait pas jusqu'ici dans quelle mesure l'effet de la vitamine D sur la rétention du calcium dans l'organisme est affecté par l'importance de l'apport calcique alimentaire.

Nous avons donc entrepris l'étude de ce problème chez le jeune Rat.

Nos recherches ont porté sur 72 animaux de sexe mâle, âgés de 40 à 50 jours et pesant de 60 à 80 g au début de l'expérience. Ces animaux ont été répartis en 18 lots de 4 sujets chacun, qui ont été soumis à des régimes alimentaires dérivant tous d'un même régime de base dont la composition centésimale était la suivante : *caséine*, 18; *huile d'arachide*, 9; *amidon*, 45; *saccharose*, 24; *mélange salin de Hubbel sans* CO_3Ca, 2; *agar-agar*, 2; *vitamines hydrosolubles et liposolubles.*

Les 18 régimes utilisés différaient les uns des autres :

— par substitution de quantités de carbonate de calcium plus ou moins importantes à d'égales quantités d'amidon dans le régime de base;

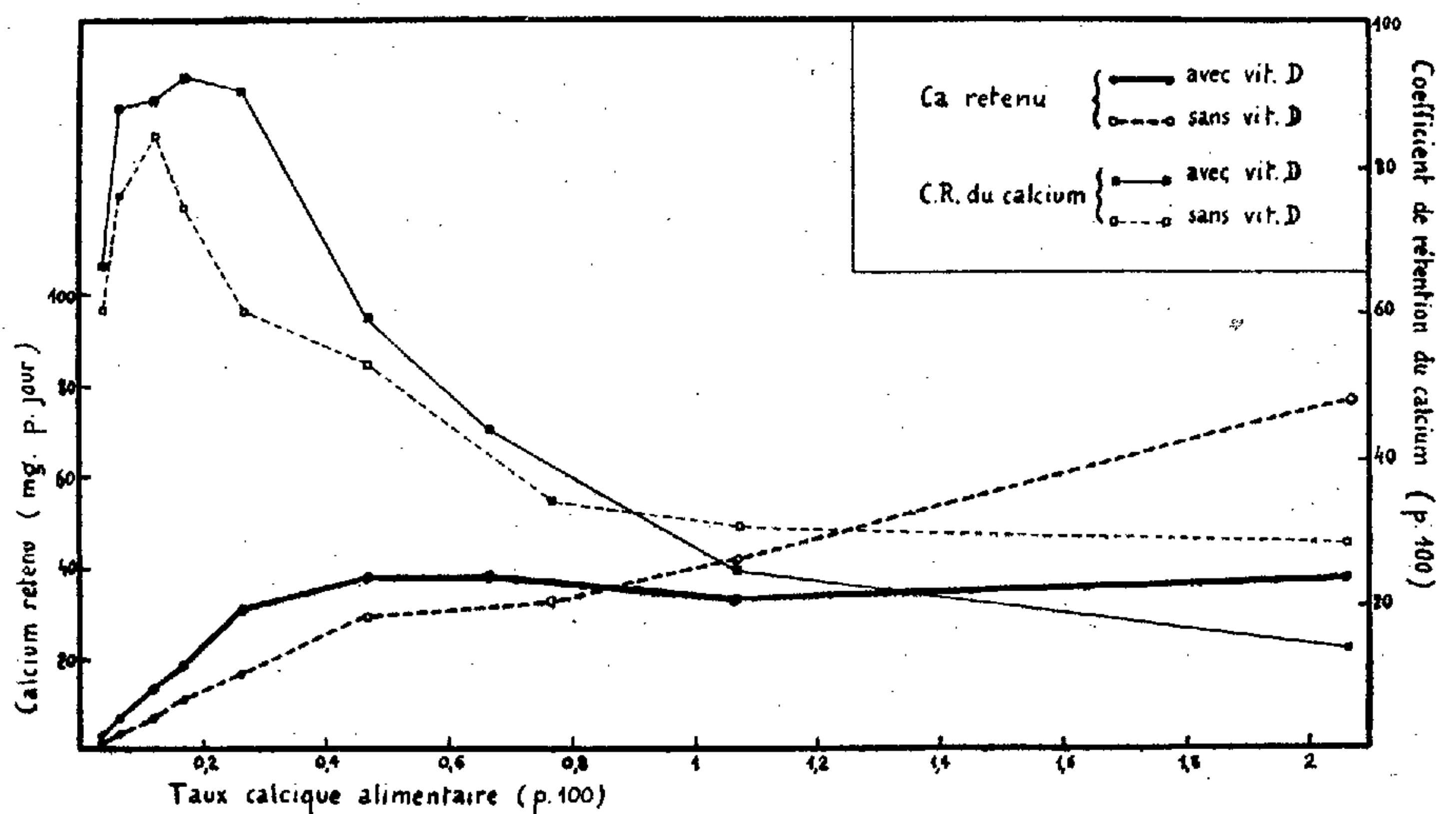
— par addition, à 9 des 18 régimes, d'une dose standard de vitamine D_3.

Régimes alimentaires.	Calcium (%).	Rapport $\frac{Ca}{P}$.	Vitamine D_3 (pour 100 g).
I-I *bis*	0,037	0,15	Régimes I à IX : néant
II-II *bis*	0,066	0,27	
III-III *bis*	0,116	0,47	
IV-IV *bis*	0,166	0,67	
V-V *bis*	0,266	1,07	
VI-VI *bis*	0,466	1,87	Régimes I *bis* à IX *bis* : 300 U. I.
VII-VII *bis*	0,666-0,766	3,07	
VIII-VIII *bis*	1,066	4,27	
IX-IX *bis*	2,066	8,27	

[1] B. W. Fairbanks et H. H. Mitchell, *J. Nutr.*, **11**, 1936, p. 551; G. Bachmann, J. Haldi, W. Wynn et C. Ensor, *J. Nutr.*, **20**, 1940, p. 145; A. Escudero, M. L. Herraiz et E. Musmanno, *Rev. Asoc. Argent. Dietol.*, 3, 1945, p. 258; A. M. Bendaña-Brown et B. H. Brown, *J. Nutr.*, **33**, 1947, p. 195.

Ces 18 régimes ont été distribués aux animaux après cuisson de 2 parties de chaque mélange sec avec 1 partie d'eau distillée.

Les études métaboliques ont duré 10 jours, la récolte des excreta commençant un jour après la détermination des ingesta et se poursuivant un jour de plus. Le calcium a été dosé par la méthode de Guillaumin ([2])



dans les régimes humides, les fèces déshydratées et pulvérisées, et l'urine. La rétention calcique et le coefficient de rétention du calcium ont été calculés par les formules suivantes :

$$\text{Ca retenu} = \text{Ca ingéré} - (\text{Ca fécal} + \text{Ca urinaire}),$$

$$\text{C. R.} = \frac{\text{Ca retenu}}{\text{Ca ingéré}} \times 100 = \frac{\text{Ca ingéré} - (\text{Ca fécal} + \text{Ca urinaire})}{\text{Ca ingéré}} \times 100.$$

1° On voit qu'en l'absence d'apport de vitamine D, la quantité de calcium fixée dans l'organisme s'accroît d'abord linéairement lorsque le taux calcique alimentaire s'élève; pour les valeurs de ce taux supérieures à 0,5 %, la rétention calcique s'accroît encore, mais plus lentement qu'auparavant.

Chez les animaux qui reçoivent de la vitamine D, la quantité de calcium retenue s'accroît d'abord linéairement, puis plus lentement. Mais, lorsque le taux calcique alimentaire atteint près de 0,5 %, elle se stabilise (lots VI *bis* à IX *bis*).

En conséquence, la vitamine D, qui augmente le pouvoir de fixation du calcium des animaux dont le régime est pauvre en cet élément, *abaisse ce même pouvoir* chez ceux dont le régime est riche en calcium.

([2]) *Bull. Soc. Chim. biol.*, 12, 1930, p. 1269.

2° L'influence du taux calcique alimentaire sur le coefficient de rétention du calcium conduit à des constatations identiques : la vitamine D augmente le C. R. pour les faibles valeurs du taux calcique alimentaire, mais l'abaisse pour les valeurs élevées de ce taux.

D'autre part, on voit que la vitamine D est nécessaire pour que le C. R se maintienne au niveau le plus élevé (ici : 95 %) dans une zone de taux calciques alimentaires étendue : en l'absence de cette vitamine, le C. R. commence à s'abaisser pour une valeur du taux calcique alimentaire qui est encore loin d'assurer la calcification normale de l'organisme.

En conclusion, il semble inexact de qualifier la vitamine D, ainsi qu'on le fait habituellement, de « facteur de fixation du calcium dans l'organisme ». Cette expression ne correspond qu'à un seul aspect de son effet physiologique : celui qui se manifeste chez les sujets soumis à un régime peu riche en calcium. En cas d'apport calcique excessif, l'effet de la vitamine s'inverse. Il serait par conséquent préférable de qualifier la vitamine D de « facteur de régulation du pouvoir physiologique de fixation du calcium ».

ZOOLOGIE. — *Sur la structure et la fonction des acini gnathocoxaux chez les* Tegenaria (*Aranéide*). Note de MM. **Roger Husson** et **Roland Legendre**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

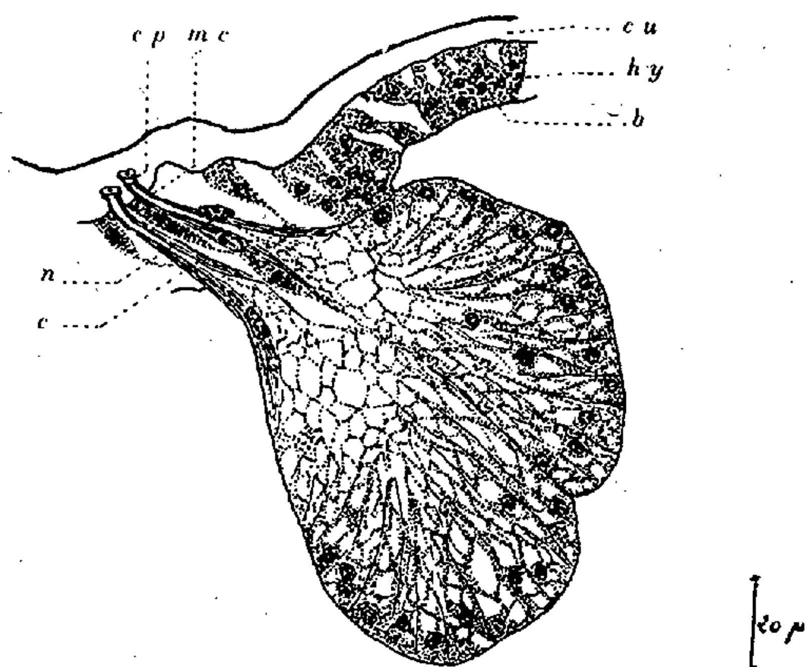
Les Araignées du genre *Tegenaria* présentent, comme tous les Aranéomorphes, une dilatation interne de la hanche des pédipalpes appelée « lame maxillaire » ou « gnathocoxa »; ces deux pièces viennent encadrer l'orifice buccal et contribuent à la mastication des aliments; ce sont d'ailleurs les deux seules pièces mobiles (avec les chélicères) de la zone péribuccale; aussi leur a-t-on souvent donné le nom impropre de « maxilles », terme réservé à des pièces buccales des Antennales qui ne leur sont pas homologues. Elles renferment une série de glandes acineuses dites *glandes salivaires gnathocoxales* qui ont été découvertes par Graber (1) et par Campbell (2), observées et décrites par Schimkewitsch (3) sur l'Epeire, par Bertkau (4) chez les *Atypus* et par Dahl (5) sur diverses Araignées.

Les particularités anatomiques et physiologiques de ces glandes nous ont paru intéressantes à préciser (l'étude systématique des diverses glandes prosomiques des Araignées a été entreprise par l'un de nous). Nous nous

(1) *Archiv. mikros. Anatom.*, **17**, 1880, p. 58-93.
(2) *J. Linn. Soc. London*, **15**, 1881, p. 152-155.
(3) *Ann. Sc. Nat. Zool.*, **17**, 1884, p. 1-94.
(4) *Archiv. Mikros. Anatom.*, **24**, 1885, p. 398-451.
(5) *Ibid.*, **24**, 1885, p. 1-10.

sommes adressé aux trois espèces indigènes suivantes : *Tegenaria atrica* C. L. Koch, *T. saeva* Blackwall et *T. derhami* Scopoli.

Anatomie et histologie. — Chez un animal adulte (mâle ou femelle) le nombre des acini gnathocoxaux s'élève à environ 90; il n'y a pas de communication entre ces différents acini morphologiquement identiques, chacun étant entouré par une membrane conjonctive fine. La paroi est formée par une assise de hautes cellules sécrétrices de 60 à 80 μ de haut et de 20 μ de large; le noyau est basal, généralement nucléolé; le cytoplasme est spongieux, riche en vacuoles; les sécrétions s'amassent dans la lumière de l'acinus et conservent la structure vacuolaire typique et les affinités tinctoriales du cytoplasme, c'est-à-dire basophiles. Une activité sécrétrice cyclique de ces cellules n'a pu être mise en évidence, l'état physiologique de l'animal ne paraît avoir aucune incidence sur la sécrétion de celles-ci.



Coupe intéressant la partie terminale de deux acini gnathocoxaux. — *hy*, hypoderme; *cu*, cuticule; *cp*, cupule cuticulaire; *n*, noyau de la gaine; *c*, canal; *mc*, manchon chitineux; *b*, basale hypodermique.

La lumière de l'acinus se prolonge par un étroit canal cytoplasmique allant déboucher dans une cupule cuticulaire; ce canal est doublé extérieurement, vers sa partie terminale, par un manchon chitineux court d'environ 15 à 20 μ de long; les cupules chitineuses terminales ont environ 5 à 7 μ de diamètre. Lors de l'exuviation, toute cette partie chitineuse est rejetée et l'on remarque alors que les parties terminales des acini gnathocoxaux forment une plage poreuse d'environ 2/10e de millimètre carré située sur la face antérieure des lames maxillaires, un peu au-dessous de la scopula.

Développement post-embryonnaire. — Le nombre d'acini gnathocoxaux n'est pas fixé dès la naissance; il augmente avec l'âge; par ailleurs il diffère légèrement pour les deux lames maxillaires d'un même individu.

Ces glandes sont des formations hypodermiques, la basale de l'hypo-

derme se prolongeant autour de chaque acinus. A la formation d'un nouvel acinus, ce qui se produit à chaque mue, des cellules hypodermiques prolifèrent pour le constituer. Ces cellules-mères entourent le canal cytoplasmique de l'acinus adulte; à ce moment, leurs noyaux sont volumineux et pauvres en chromatine.

Voici, à titre d'exemple, les nombres d'orifices glandulaires relevés sur la série des mues d'un mâle de *Tegenaria atrica* : 3e exuvie : 6 sur la lame maxillaire droite, 5 sur la lame maxillaire gauche; 4e exuvie : 14 et 13; 5e exuvie : 25 et 23; 6e exuvie : 37 et 39; 7e exuvie : 57 et 59; 8e exuvie : 74 et 79; 9e et dernière exuvie : 95 et plus de 80.

De ce fait la numération des acini gnathocoxaux donnerait la possibilité de déterminer l'âge d'une Araignée immature.

Rôle des glandes gnathocoxales. — Les techniques d'extraction par broyage à la silice des lames maxillaires montrent que l'extrait ainsi obtenu attaque faiblement une pellicule de gélatine; l'obturation (collodionnage, vaselinage) ou la cautérisation des cupules cuticulaires prouvent que la sécrétion de ces glandes n'a aucune influence sur la digestion des proies. Les animaux opérés se nourrissent normalement et de plus le rythme des mues et le comportement ne sont pas perturbés.

Il semble donc, d'après nos observations, que l'on puisse considérer les acini gnathocoxaux comme des glandes salivaires annexes dont le rôle digestif est faible; en tout cas la sécrétion de ces glandes n'est pas du tout essentielle à la vie des Tégénaires.

ZOOLOGIE. — *Les lésions sympathiques de la cryptorchidie expérimentale.* Note (*) de MM. **Jean Chevreau** et **Roger Coujard**, présentée par M. Christian Champy.

La migration de la glande génitale mâle dans un diverticule de la paroi abdominale antérieure, bien étudiée par les anatomistes, reste un phénomène sans explication biologique générale. C'est évidemment une évolution caractérisant le phylum des Mammifères par rapport aux autres Vertébrés, mais elle se produit, dans les divers groupes, avec assez de différences dans le détail pour qu'on ne puisse invoquer sérieusement une mutation de hasard. C'est un de ces phénomènes, correspondant à une tendance évolutive générale, que l'on groupe volontiers sous le vocable, d'ailleurs inexplicatif « d'Orthogenèse » (1). Aucune des explications classiques de

(*) Séance du 29 juin 1953.

(1) Notons qu'on a groupé, sous ce même vocable, des phénomènes tout différents, comme celui des variations des caractères sexuels en fonction de la taille, qui n'est que l'inscription dans ces formes d'un phénomène physiologique simple.

l'évolution ne s'applique à lui, ni la concurrence vitale Darwinienne (cette situation extra-abdominale des organes génitaux est plutôt un handicap pour l'espèce), ni l'explication Lamarkienne par l'usage et le non usage. Cette bizarrerie évolutive qui se présente dans les divers groupes de Mammifères, avec des modalités variées, est un véritable défi à ces explications.

On sait, d'autre part, que les accidents d'évolution ou les manœuvres expérimentales, empêchant cette migration de s'achever, aboutissent à l'arrêt de développement de la glande génitale, dont une évolution normale paraît liée à l'achèvement de la migration, mais on ignore tout du mécanisme de ce phénomène.

Une série d'expériences nous ayant montré que l'évolution terminale de la glande génitale dépendait, dans la plupart des cas, de son système nerveux sympathique et en premier lieu du ganglion para-prostatique (2), nous avons eu l'idée d'étudier ce système nerveux dans les cryptorchidies expérimentales. Elles sont pratiquées chez le Cobaye, sans toucher à la glande, en l'immobilisant par une boucle de catgut qui laisse, chez l'impubère, coulisser à l'aise le canal déférent, mais empêche la glande d'effectuer sa migration. Il n'y a donc pas de lésions sympathiques directes. Cette opération, faite chez le jeune animal, entraîne dans le testicule des lésions qui sont, à très longue échéance, bien plus intenses que celles que produit l'interruption des fibres péri-déférentielles. Elles peuvent aller jusqu'à l'atrésie complète en quelques mois. Le testicule reconnaissable, à l'autopsie, par sa pigmentation est réduit à un très petit nodule adipeux, constitué à la coupe, de graisse, de tissu musculaire strié disposé en cimier de casque à la place de l'épididyme. Dans le tissu conjonctif, il subsiste quelques rares vaisseaux accompagnés de petits nerfs présentant, le plus souvent, des images de névromes.

Ayant, d'autre part, analysé les lésions produites par l'interruption des fibres péri-déférentielles et des fibres péri-vasculaires (des vaisseaux spermatiques), nous pouvons dire que tout se passe comme si toutes les fibres nerveuses étaient touchées à la fois, dans la cryptorchidie; même les fibres trophiques qui paraissent venir des quelques cellules du ganglion prostatique qui ne régressent pas par castration.

L'étude de ce ganglion montre, dans les cryptorchidies artificielles, une atrésie des cellules ganglionnaires, de même ordre et même plus accentuée que dans l'interruption du déférent. D'autre part, on trouve, le long du cordon, une série de petits névromes (3) des filets sympathiques, petites

(2) Pas exclusivement, parce que les fibres venues de plus haut ont également une grande influence.

(3) R. Coujard, Daum et Maillet, *Essais de systématisation du sympathique terminal* (à paraître à part).

tumeurs de type schwannien qui témoignent d'efforts de régénération inefficaces des filets sympathiques, certainement connexes avec les lésions ganglionnaires, puisqu'on y retrouve les mêmes images.

On a donc bien produit secondairement une lésion du sympathique et cette atrésie testiculaire se rattache aux autres atrésies expérimentales. Mais, par quoi est-elle causée ? L'absence d'allongement du cordon joue certainement un rôle puisque la même opération, faite chez l'adulte pubère, où le cordon est déjà allongé, n'entraîne plus l'atrophie, mais seulement quelques troubles de la spermatogenèse qui se traduisent dans le ganglion par une lésion des grandes cellules qui deviennent canaliculées et une certaine tendance à l'augmentation des petites cellules. D'autre part, le scrotum qui, chez certains Mammifères, se développe d'ailleurs dès avant que n'y migre le testicule (Bovidés), est lié à la glande génitale et aux muscles lisses voisins par des connexions nerveuses, dont témoignent des réflexes bien connus et qui sont certainement hautes, puisque la glande n'a pas de connexions locales avec la paroi.

Il est possible qu'il lui soit lié aussi par des réflexes trophiques, ce que des expériences en cours essayent de contrôler. En tous cas, cet exemple d'atrophie de la glande génitale est lié comme les autres à des lésions sympathiques et il décèle entre le sympathique et certains tissus des connexions trophiques qui paraissent jouer un grand rôle dans la mécanique du développement.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Dosage de l'acide indol-acétique dans les urines par chromatographie de partage sur papier.* Note de M. **Henri Pachéco**, présentée par M. Maurice Javillier.

L'acide indol-acétique, après extraction de l'urine par l'éther, est soumis à la chromatographie de partage sur papier et révélé par le perchlorure de fer. Dans une certaine limite, le poids du papier correspondant à l'aire des taches est directement proportionnel au logarithme des concentrations.

L'identification et le dosage des constituants urinaires offrent un grand intérêt en physiologie et en biochimie clinique. En particulier, le catabolisme du tryptophane, surtout sa dégradation en cynurénine, en acide cynurénique et en acide anthranilique, a déjà suscité beaucoup de travaux ([1]), ([2]). Toutefois, sa conversion en acide indol-acétique a été peu

---

([1]) L. Musajo, A. Spada et E. Bulgarelli, *Gazz. Chim. Ital.*, 80, 1950, p. 161.

([2]) F. Charconnet-Harding, C. E. Dalgliesh et A. Neuberger, *Biochem. J.*, 53, 1953, p. 513-521.

étudiée, sans doute à cause de la spécificité insuffisante des techniques permettant le dosage de l'hétéroauxine ([3]).

La chromatographie de partage sur papier a déjà été utilisée par plusieurs auteurs pour identifier l'acide indol-acétique dans divers milieux biologiques ([4]), ([5]), ([6]). Nous avons pensé la mettre en œuvre pour doser cette substance dans les urines humaines.

Technique. — Les urines de 24 h sont collectées et mises à la glacière entre chaque émission. 100 cm^3 d'urine sont prélevés, ajustés à pH 2 avec de l'acide sulfurique à 10 % et épuisés cinq fois avec un égal volume d'éther privé de peroxydes. La solution éthérée est filtrée, pour détruire l'émulsion, séchée sur sulfate de sodium et évaporée sous vide. Le résidu est dissous dans 1 cm^3 d'éthanol. Un volume connu de cette solution (de l'ordre de 10 mm^3) est déposé à l'aide d'une effilure jaugée sur une bande de papier Whatman n° 1. Sur une autre bande, sont déposés des volumes d'une solution pure d'acide indol-acétique contenant 4, 6, 8, 12 γ de cette substance. La séparation chromatographique ascendante est effectuée par le système butanol-eau-ammoniaque (50 : 50 : 0,5). Quand le solvant a progressé de 30 cm, le chromatogramme est séché 3 mn à 100°, puis de nouveau 5 mn à 100° après vaporisation d'une solution acétique de perchlorure de fer (1 cm^3 de perchlorure de fer à 33° Bé dans 20 cm^3 d'acide acétique). L'acide indol-acétique donne des taches roses (Rf : 0,35 à 20°) qui sont découpées et pesées. Nous avons déterminé que le poids du papier correspondant à l'aire des taches est directement proportionnel au logarithme des quantités d'acide indol-acétique chromatographiées, dans l'intervalle 4 γ-12 γ. La quantité d'acide indol-acétique dans 1 l d'urine peut être calculée d'après la courbe témoin, avec une approximation convenable.

Quantités d'acide indol-acétique (en milligrammes par litre d'urine).

pure.	ajoutées à l'urine pure.	calculées.	trouvées.
8	5	13	12,5
6,2	5	11,2	10,2
8,5	5	13,5	12,5

Le taux journalier d'acide indol-acétique, évalué chez différents sujets adultes, varie de 6,2 à 9 mg/l d'urine. Les urines du matin paraissent plus concentrées en acide indol-acétique (12,4 mg/l). On a trouvé dans une urine de femme enceinte (urine du matin) 4,4 mg/l.

Des dosages systématiques sont en cours.

([3]) R. Jouault, *Thèse de Doctorat d'État en Pharmacie*, Paris, 1951.

([4]) H. Pachéco, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 33, 1951, p. 1915-1918.

([5]) L. C. Luckwill, *Nature*, 169, 1952, p. 375.

([6]) T. A. Bennet-Clark, M. S. Tambian et N. P. Kefford, *Nature*, 169, 1952, p. 452.

MICROBIOLOGIE. — *L'isolement de l'ultra-virus responsable de la stomatite pseudo-aphteuse épizootique des Bovidés.* Note (*) de M. **Louis Salomon** et Mme **Léone Salomon**, présentée par M. Georges Guillain.

Les différentes stomatites bovines contagieuses reconnaissent des origines fongiques, microbiennes ou virales. Parmi ces dernières il a été isolé deux maladies spécifiques : la fièvre aphteuse (1897), la stomatite vésiculeuse (1926). Celles-ci n'ont aucun rapport avec la stomatite bovine faisant l'objet de notre étude. Par contre, cette dernière présente certaines analogies avec la stomatite pseudo-aphteuse signalée par différents auteurs, mais dont l'étiologie n'est pas précisée ([1]). Il est également possible de la rapprocher de la pseudo-stomatite bovine (*stomatitis papulosa bovis specifica*) décrite par Ostertag et Bugge (1906) ([2]), dont l'agent pathogène est un virus filtrant; toutefois son étude n'ayant pas été reprise, il est difficile d'affirmer la similitude des deux affections. Il en est de même de la maladie d'Armagh ([3]) et de la stomatite érosive ([4]).

Depuis deux ans, nous avons pu étudier une épizootie de stomatite bovine existant dans l'Ouest de la France; sa contagiosité est telle que sur 180 bovins d'environ deux ans, originaires d'une même région, 140 ont présenté des lésions caractéristiques; celles-ci sont localisées à la muqueuse buccale et au mufle. Elles débutent par de petites taches lenticulaires blanches entourées d'une aréole rouge, qui s'étendent peu à peu en prenant une teinte jaunâtre; elles adhèrent fortement aux tissus sous-jacents; souvent elles prennent un aspect granuleux, voire papillomateux. Des infections secondaires peuvent survenir, produisant des fausses membranes d'odeur nauséabonde. Ces lésions persistent un à deux mois; elles régressent lentement, sans laisser de traces. L'état général est peu affecté, une poussée thermique (plus de 40° C), fugace (24 h), est notée au début de la maladie. Des récidives sont possibles. L'examen histologique montre qu'il s'agit de vésicules intra-épidermiques se formant par dégénérescence ballonisante des cellules épithéliales.

Plus récemment, il nous a été donné d'observer des cas de contaminations humaines au laboratoire signalées dans la Note précédente avec P. Mol-

---

(*) Séance du 29 juin 1953.

(1) Hutyra et Marek, *Spezielle Pathologie and Therapie der Haustiere*, **2**, 1920, p. 225-227.

(2) *Z. Infekt.*, **1**, 1906, p. 3-20.

(3) Prentice, *Dept. of Agric. Instructions for Ireland*, 1913, cd. 7103.

(4) Mason et Neitz, *Onderstepoort Journal*, **15**, 1940, p. 159-173.

laret [5]. La présente Note fera connaître l'isolement à partir de l'animal de l'ultra-virus responsable ainsi que ses premières caractéristiques.

L'inoculation de matériel infectieux (broyage de lésions buccales ou sérum), même en présence d'antibiotiques classiques, nous a permis de reproduire les lésions spécifiques.

Nous avons éliminé les bactéries en soumettant ce matériel à une centrifugation de 15 mn à 6 200 t/mn (force centrifuge 5 400 g) ou à une filtration, soit sur disques Seitz SK1, soit sur membranes ultrafiltrantes de Zsigmondy (diamètre des pores de 400 à 200 mμ). Les liquides se sont alors révélés bactériologiquement stériles mais virulents pour les animaux réceptifs. Il s'agit donc d'un ultra-virus.

La transmission expérimentale a été réalisée par voie intradermique chez le Lapin, le Cobaye et par voie intraveineuse chez le jeune Lapin. Le Mouton semble peu réceptif. Un Cheval âgé n'a pu être infecté.

Nous avons transmis la maladie au Souriceau ou au Raton âgé de moins de 24 h par inoculation intrapéritonéale de matériel virulent : 4 passages ont été réalisés; des paralysies des membres apparaissent entre le 2ᵉ et le 4ᵉ jour. Tous les animaux sont malades, quelques-uns survivent mais leur croissance est retardée.

Le virus filtré, qu'il provienne des lésions ou de sérum de bovin ou de lapin, peut être cultivé dans l'œuf embryonné de Poule ou de Cane. Il se multiplie dans la membrane chorio-allantoïdienne et dans l'embryon lui-même âgé de 8 à 11 jours. Les inoculations intra-allantoïdienne, intra-amniotique, intra-cérébrale et sur la membrane chorio-allantoïdienne, sont moins sévères que la voie intraveineuse qui peut entraîner la mort de l'embryon. On note des lésions sur la membrane chorio-allantoïdienne et le foie ainsi que l'hypertrophie de la rate. Huit passages ont été réalisés; le virus est encore actif à une dilution de 10^{-6}.

Les virus de passages sur Ratons et œufs embryonnés restent pathogènes pour les bovins. L'inoculation intradermique au niveau de la muqueuse buccale a reproduit, chez deux veaux, les lésions spécifiques accompagnées d'un clocher thermique après incubation de 22 jours.

Au point de vue immunologique, l'antigène préparé à partir d'embryons de poulet donne une déviation du complément positive vis-à-vis des sérums de convalescents.

Au point de vue de l'autonomie de cet ultra-virus, les symptômes cliniques chez le Bovin et le Cobaye d'une part, et la déviation du complément d'autre part, permettent de différencier cette maladie de la fièvre aphteuse et de la stomatite vésiculeuse (souches Indiana et New-Jersey). Mais il

---

(5) P. Mollaret, L. Salomon, Mme L. Salomon, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 2555.

importe de garder présente à l'esprit la notion que le virus aphteux (aphte lingual) peut être souillé par le virus de la stomatite pseudo-aphteuse épizootique des Bovidés, son inoculation au bovin étant suivie successivement des deux maladies à 7 à 8 jours d'intervalle; par contre, la culture *in ovo* n'a permis, dans nos conditions expérimentales, que la multiplication du virus de la stomatite pseudo-aphteuse épizootique des Bovidés. Par ailleurs, des essais d'immunité croisée chez le Lapin et le Mouton et l'échec de la transmission par scarification de la cornée du lapin semblent établir que ce virus est différent de celui de la vaccine et de l'ecthyma du mouton. Nous poursuivons ces études, qui préciseront parallèlement le domaine exact de la maladie vétérinaire qui paraît actuellement bénigne pour les bovins, comme le domaine de la maladie humaine qui paraît actuellement revendiquer la méningite lymphocytaire bénigne décrite dans la Note précédente.

A 15 h 45 m l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 16 h 5 m.

R. C.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

OUVRAGES REÇUS PENDANT LES SÉANCES DE JUIN 1953.

Électrolyse, par RENÉ AUDUBERT. Paris, Les Presses universitaires de France, 1953; 1 vol. 19 cm.

École polytechnique fédérale. Études littéraires, sociales et économiques 83. *Prof. Dr Paul Niggli*, 1888-1953. Ansprachen zu seinem Gedenken, von PAUL KARRER und ERNST BRANDENBERGER. Zurich, Polygraphischer verlag, 1953; 1 fasc. 21 cm.

Annales de l'Observatoire astronomique et météorologique de Toulouse. T. 22. *Expansion de l'Univers et champ cosmologique*, par LOUIS ROY. Toulouse, Édouard Privat, et Paris, Gauthier-Villars, 1953; 1 fasc. 27,5 cm.

Astrographic catalogue 1900-0, Sydney Section Dec. — 51° to — 65°. From photographs taken at the Sydney Observatory, New South Wales, Australia. Vol. XXX. *R.A.* 6h *to* 12h *Dec.* — 58° *to* — 60° *Plate Centres Dec.* — 59°, by HARLEY WOOD. Sydney, A. H. Pettifer, 1952; 1 fasc. 31 cm.

Principles of Rationalization in Biology and Medicine, by RAYMOND JONNARD. Ohio, Society of America seventh national Instrument Conference at Cleveland, 1952; 1 fasc. 28 cm.

National Committee for geodesy and geophysics, Science council of Japan. Officers and members as of 1952. Tokyo, Science Council of Japan; 1 fasc. 21 cm.

Recherches géologiques et minières aux îles Saint-Pierre et Miquelon, par EDGAR AUBERT DE LA RÜE. Paris, Office de la recherche scientifique Outre-Mer, 1951; 1 fasc. 27 cm.

XIXe Congrès géologique international. *Symposium sur les gisements de fer du monde*, par FERNAND BLONDEL et L. MARVIER. T. 1 et 2 et *Atlas*. Alger, 1952; 3 vol. 27 cm (présenté par M. Ch. Jacob).

Id. — *Symposium sur les séries de Gondwana*. Contributions réunies par CURT TEICHERT. Alger, 1952; 1 vol. 27 cm (présenté par M. Ch. Jacob).

Carte géologique internationale de l'Afrique au 5 000 000e *et le symposium sur les gisements de fer du monde*, par FERNAND BLONDEL. Extrait des *Comptes rendus mensuels des séances de l'Académie des sciences coloniales*. T. 13, séances des 6 et 20 février 1953. Paris, Académie des sciences coloniales, 1953; 1 fasc. 25 cm (présenté par M. Ch. Jacob).

Atlas photographique d'Algérie. Alger, XIXe Congrès géologique international, 1952; 1 vol. 27 cm (présenté par M. Ch. Jacob).

Gouvernement général de l'Afrique équatoriale française. Territoire du Cameroun. *Carte géologique de l'Afrique équatoriale française et du Cameroun* au 1/2000000e avec *Notice explicative*, par MAURICE NICKLÈS, 1952; 1 pochette 29,5 cm.

Géologie et pétrographie de la Guyane française. Texte et cartes, par B. Choubert. Paris, Office de la recherche scientifique Outre-Mer; 1 pochette 28 cm.

Carte géologique du Nord-Ouest de l'Afrique, Algérie-Tunisie au 1/2 000 000e, publiée par le Comité d'organisation du XIXe Congrès géologique international. Alger 1952, dressée d'après les cartes géologiques publiées et les travaux récents des Services géologiques, par R. Laffitte, G. Castany et Maurice Lelubre; 1 planche 100 cm × 73 cm.

Id. — *Maroc-Algérie Ouest,* au 1/2 000 000e, dressée par J. Marçais, G. Suter, G. Choubert et R. Laffitte, Centre de recherches sahariennes; 1 planche 100 cm × 73 cm.

Carte géologique de l'Indochine au 1/2 000 000e, dressée par Jacques Fromaget. Deuxième édition revue et complétée par Jacques Fromaget et E. Saurin; 2 planches 84 cm × 58 cm.

International council of scientific Unions. *The sixth general assembly of the international council of scientific Unions.* Held at Amsterdam, october 1st to 3rd, 1952. *Reports of Proceedings,* by F. J. M. Stratton. Cambridge, University Press, 1953; 1 vol. 23,5 cm.

Encyclopédie biologique. XLV. *Flore de l'Afrique du Nord,* par René Maire. Vol. II. Paris, Paul Lechevalier, 1953; 1 vol. 25 cm.

Flore analytique des champignons supérieurs (*Agarics, Bolets, Chanterelles*), par Robert Kühner et Henri Romagnesi. Paris, Masson, 1953 ; 1 vol. 27 cm.

Inspection des viandes et des aliments d'origine carnée, par Maurice Piettre. T. 1. *Industrie de la viande.* T. 2. *Techniques de l'Inspection.* Paris, J.-B. Baillière. 1953 ; 2 vol. 25,6 cm (présentés M. L. Binet).

Enquête sur la Presse agricole 1952-1953. Paris, Ministère de l'Agriculture, Service d'études et de documentation; 1 fasc. 27 cm.

Um caso de variaçã estrutural ein Oryza sativa L., por Tristão José Mello Sanpayo. Lisboa, Ministério da economia. Comissáo reguladora do Comércio de Arroz, 1952; 1 fasc. 23 cm.

Internationaler Kurs für geodätische Streckenmessung. München 14-30 september 1953; 1 fasc. 17 cm.

Le fer dans Québec. Naissance d'une industrie, par Jean-Paul Girault ; 1 feuille imp. 32,5 cm × 42 cm.

Kornerupine from lac Sainte-Marie, Quebec, Canada, par Jean-Pierre Girault. Extrait de *American Mineralogist* 37, 1952. Quebec, Minister of Mines of the Province of Quebec; 1 fasc. 23 cm.

(*A suivre.*)



ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU MERCREDI 15 JUILLET 1953.

PRÉSIDENCE DE M. GASTON JULIA.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. **Frédéric Joliot** s'exprime en ces termes :

Mes chers Confrères,

C'est avec une profonde tristesse que nous avons appris, lors de notre dernière séance, la mort de notre Confrère **Jean Becquerel**.

Avec la simplicité de ceux qui aiment la Science pour elle-même, Jean Becquerel, héritier d'une belle et lourde tradition familiale consacrée à la Science, n'a pas hésité à poursuivre l'œuvre entreprise. Grâce à sa jeunesse d'esprit, jeunesse qu'il a conservée jusqu'à ses derniers jours, grâce à sa grande originalité de pensée et une habileté expérimentale peu commune, notre regretté Confrère laisse à son tour, une œuvre scientifique importante.

Jean Becquerel est né à Paris le 5 février 1878. Dès son enfance il est témoin des préoccupations scientifiques de son père Henri. Il est reçu à 19 ans à l'École Polytechnique, juste l'année qui suivit la découverte de la radioactivité par son père. Il était le quatrième descendant des Becquerel qui furent reçus au concours de cette grande école (Edmond qui fut reçu en 1838 n'entra pas à l'École).

Que de grands noms dont l'École Polytechnique peut s'enorgueillir dans cette période du XIXe siècle, dans cette période où les élèves à leur sortie étaient plus attirés par les réalisations concrètes, scientifiques et techniques que par les fonctions administratives.

Sorti de l'école élève-ingénieur des Ponts et Chaussées, Jean Becquerel est nommé assistant de physique au Muséum, il devient Professeur en 1909 lorsque la mort prématurée de son père y laissa vacante la chaire de Physique. Ingénieur en chef des Ponts et Chaussées il est nommé en 1924 examinateur des élèves à l'École polytechnique. C'est au laboratoire de

Physique du Muséum d'Histoire naturelle qu'il a d'abord poursuivi ses recherches.

La plupart des travaux de Jean Becquerel depuis 1906 ont eu pour origine la continuation d'une partie de l'œuvre de son père. Ces travaux concernent principalement l'absorption de la lumière par les cristaux aux basses et très basses températures, la photoluminescence et les phénomènes magnéto-optiques. Il s'est attaché à un petit nombre de questions importantes qu'il a constamment cherché à approfondir. Jean Becquerel eut ainsi le grand mérite d'inaugurer un nouveau chapitre de la Physique : « l'optique aux très basses températures ».

Il ne pouvait trouver en France les appareils permettant d'entreprendre des recherches dans cet important domaine, c'est pourquoi il se rendit fréquemment en Hollande pour travailler au célèbre laboratoire cryogénique de Leyde. Il y fut admirablement accueilli par les Professeurs Kamerlingh Onnes, de Haas et Kramers. Ces travaux ont eu ensuite de grands développements dans des pays comme l'Allemagne, l'Amérique, l'U.R.S.S. disposant de puissants laboratoires cryogéniques.

Il ne m'est pas possible dans cette brève Notice nécrologique de développer l'œuvre de Jean Becquerel, je tenterai, sans doute, très imparfaitement, d'en résumer les principaux résultats.

Ce sont tout d'abord ses études sur l'absorption de la lumière par les cristaux renfermant des métaux de terres rares. En refroidissant des lames de ces cristaux convenablement taillées il observe que les bandes d'absorption de la lumière qui les traverse prennent une netteté inattendue. Parfois des bandes qui paraissaient simples à la température ordinaire se résolvent en plusieurs composantes distinctes de plus en plus fines en abaissant la température jusqu'au voisinage du zéro absolu (1,3° absolu). Il observe d'autres effets intéressants qui d'ailleurs avec des intensités diverses se retrouvent avec des cristaux colorés comme le rubis et des solutions de sels de métaux des terres rares dans l'alcool.

Jean Becquerel ne limite pas ses recherches sur l'influence des basses températures à l'absorption mais il les étend à l'émission de la lumière par les substances photoluminescentes.

Il est naturellement conduit à utiliser les sels d'uranyle qui avaient déjà fait la renommée de son père par la découverte de la radioactivité. Ici de nouveau le froid substitue aux bandes diffuses émises, des raies fines, et il trouve que le froid n'éteint pas la phosphorescence, mais au contraire l'avive. Jean Becquerel extrait de ces études des règles quantitatives utiles pour la connaissance de la structure atomique de la matière. Il découvre en outre dans certains cristaux en présence d'un champ magnétique un phénomène d'apparence analogue, mais en fait différent, de l'effet Zeeman

découvert en 1896. Là encore en refroidissant il montre que l'on peut observer plus aisément le phénomène.

Les effets observés de changements des intensités des raies d'absorption, accroissement de leur finesse aux basses températures ont provoqué la surprise et d'ailleurs de nombreuses difficultés d'interprétation théorique. Jean Becquerel a proposé de les expliquer, en même temps que M[lle] Brunetti en Italie, par l'existence d'un champ électrique à l'intérieur du cristal. C'est alors qu'il entreprit de très belles recherches sur « la polarisation rotatoire magnétique des cristaux ».

On sait que dans son travail classique sur le magnétisme Paul Langevin avait montré qu'on pouvait rattacher au phénomène de Zeeman la rotation magnétique du plan de polarisation de la lumière, phénomène découvert par Faraday. En employant un cristal paramagnétique, la rotation magnétique peut être profondément différente de celle que l'on connaît pour les corps diamagnétiques pour lesquels l'effet Zeeman longitudinal a le signe habituel. Jean Becquerel a fait de longues séries de mesures dans le cas du cristal tysonite et a montré notamment que les rotations déjà grandes à la température ordinaire deviennent énormes lorsqu'on abaisse de plus en plus la température.

Jean Becquerel a eu le mérite de dégager et mettre en pleine valeur le phénomène auquel il a donné le nom de polarisation rotatoire magnétique qui est une partie d'un phénomène plus général déjà connu.

Il me faut encore citer dans cette œuvre si riche les propriétés magnéto-optiques que ce savant a trouvées en étudiant des carbonates rhomboédriques renfermant du fer tel que la mésitite. En plaçant le cristal à 4,23° absolu dans le champ magnétique maintenu constant et en abaissant la température à 1,53° du zéro absolu, il mesure une rotation magnétique beaucoup plus grande que si à cette température le cristal n'avait pas été aimanté au préalable.

Il met ainsi en évidence une rotation rémanente et il donne le nom de métamagnétisme à ce phénomène.

Aimé Cotton et Henri Mouton qui avaient observé un phénomène analogue avec les colloïdes d'oxyde ferrique ont proposé de conserver, pour désigner ce phénomène, le nom proposé par Jean Becquerel.

Les dernières publications de notre regretté Confrère aux Comptes rendus de l'Académie faites en collaboration avec M. Paul Couderc concernent l'expansion de l'Univers et l'exploration de l'espace. Dans ce domaine très différent de ceux auxquels il a consacré la majeure partie de son activité, il avait acquis de solides connaissances. Les leçons qu'il professait déjà en 1922 à l'École Polytechnique et au Muséum concernaient le principe de relativité et la théorie de la gravitation. Jean Becquerel s'intéressait beaucoup à l'enseignement et il était lui-même un excellent pédagogue,

il savait communiquer à son auditoire son propre enthousiasme pour la Science. J'ai gardé vif à la mémoire le souvenir d'une très belle conférence qu'il fit sur la Radioactivité et la Physique nucléaire. Il était émouvant et d'un riche enseignement, d'entendre ce savant qui était sans doute le dernier témoin intime de l'origine de ces conquêtes de la Science, parler d'Henri Becquerel, de Pierre et Marie Curie. Il sut avec talent et fidélité faire revivre les phases les plus belles de ces grandes découvertes.

Jean Becquerel eut certes le privilège d'avoir été tout jeune, initié à la physique par son grand-père et son père, tous les deux de grands savants. Un privilège de cette nature qui conduit celui qui en est l'objet à bien servir la Science est justifié.

Nous nous inclinons devant le descendant d'une grande lignée de savants qui avec courage et passion, a réussi à faire fructifier pour le bien de tous, un si précieux héritage.

A la famille de Jean Becquerel, à notre Collègue Paul Becquerel, correspondant de notre Académie, lui aussi digne continuateur de la tradition familiale, nous exprimons à nouveau les sentiments de tristesse que nous ressentons et les condoléances émues de notre Compagnie.

Rendant compte des travaux du *Comité Spécial de l'Année Géophysique internationale*, M. **Pierre Lejay** s'exprime en ces termes :

En qualité de Président du Comité National pour la préparation de l'Année Géophysique internationale, je crois devoir informer l'Académie des résultats de la réunion du Comité international qui vient de se tenir à Bruxelles.

Je ne donnerai pas ici le détail des programmes qui ont été mis au point, ni l'énumération des résolutions qui ont été adoptées, car ces dernières à elles seules forment un opuscule de 47 pages; je m'en tiendrai aux aspects généraux.

Le Comité international, sous la présidence du Professeur Sydney Chapman, réunissait les délégués officiels des Unions scientifiques intéressées, savoir : l'Union astronomique, l'Union de Géodésie et Géophysique et l'Union de Radioélectricité scientifique. A ces délégués officiels se joignaient quelques observateurs, délégués des Comités nationaux.

Les Comités nationaux avaient, pour la plupart, envoyé des rapports indiquant les grandes lignes de leurs projets de participation aux opérations. Le rôle du Comité international se trouvait par là même tout fixé : il s'agissait de coordonner les projets partiels, d'établir un programme d'ensemble.

Ce travail fut exécuté avec une rapidité remarquable : des groupes de

travail réunissant les délégués les plus qualifiés de chaque spécialité établirent en premier lieu les programmes séparés pour chaque discipline en ayant soin de consulter les groupes des disciplines voisines avant de rédiger leurs propositions définitives : ce fut le travail de la seconde journée; la troisième fut consacrée à une révision générale du programme d'ensemble discuté en Assemblée plénière.

Bien entendu, beaucoup de détails techniques ont été renvoyés pour étude aux Unions scientifiques qui sont invitées à exprimer leurs vues dans le plus bref délai.

A première vue, de l'examen tant des rapports nationaux que du programme général établi à Bruxelles, il ressort que l'Année internationale s'annonce comme l'occasion d'un immense effort. Devant l'assurance donnée par la plupart des Nations, grandes et petites, d'une participation effective mettant en œuvre des moyens importants, le Comité international n'a pas hésité à étendre le projet à de nombreuses disciplines.

Le programme de météorologie synoptique vise à une détermination, à l'échelle planétaire de la variation saisonnière du régime des vents, de la température, du contenu de vapeur d'eau, de la répartition des sources d'énergie, de l'examen des effets hydrodynamiques des massifs montagneux et de la tension tangentielle du vent sur les océans.

Dans ce but, des stations doivent être créées en chaîne le long de trois méridiens déterminés, échelonnées d'un pôle à l'autre tous les 300 km sur terre, capables d'exécuter des sondages toutes les 6 h.

Le programme de météorologie physique comporte les dispositions à prendre pour une étude, à l'échelle mondiale, de la morphologie des nuages, de l'ozone et de ses relations avec les situations météorologiques, des sources orageuses, de la variation diurne du courant électrique air-terre, du rayonnement solaire.

Le programme du magnétisme comporte l'étude des variations de forme des perturbations dans le temps et l'espace, une étude plus poussée des variations diurnes au voisinage de l'équateur; la détermination de la variation séculaire dans les régions polaires et une extension des mesures en mer.

La troisième partie du programme concerne l'étude des aurores polaires et du ciel nocturne en vue de préciser les corrélations des phénomènes optiques et des tempêtes magnétiques. Une vaste organisation des observations en de nombreuses stations et un système d'avertissement a été mis sur pied dans ce domaine.

Pour compléter ces données recueillies au sol, on projette de nombreux lancements de fusées et l'on demande que des navires soient équipés pour lancer des fusées dans les régions polaires.

D'autre part, dix nations ont résolu d'intensifier et de coordonner leurs

observations de rayons cosmiques; il est proposé de préciser les corrélations entre l'intensité du rayonnement cosmique et l'activité solaire et magnétique.

Aucun de ces programmes ni des suivants ne pourrait se développer et l'étude des résultats serait bien compromise si nous ne recevions pas, des astronomes, des données précises et complètes sur l'activité solaire; il est donc recommandé d'intensifier les observations au cours de l'Année internationale et de prévoir des observations du rayonnement ultraviolet en certaines occasions à l'aide de fusées.

L'étude de l'ionosphère par les techniques radioélectriques est, bien entendu, une des pièces maîtresses du projet. Le Comité international avait à examiner les rapports présentés par 16 Nations et a retenu dans le programme général les mesures de l'ionisation et de ses variations rapides, les mesures d'absorption, donc l'étude des basses couches de l'ionosphère, les mesures des vents et des pulsations.

Un des problèmes les plus difficiles que le Comité a eu à envisager est la manière par laquelle il sera possible de fixer les jours spéciaux où des observations très rapprochées dans le temps devront être faites simultanément dans toutes les stations du monde. Il est évident que ce sont les jours agités qu'il serait le plus intéressant de serrer les observations. Dans certaines conditions les techniques modernes permettent de prévoir un peu à l'avance les perturbations; on a pensé qu'il serait nécessaire de confier la décision finale à un service de prévision et finalement à une autorité unique, mais les modalités d'application de ce principe n'ont pu être adoptées définitivement : le soin de régler cette question a finalement été renvoyé au Comité des Ursigrammes qui est précisément chargé par l'U.R.S.I. d'organiser la diffusion rapide des informations.

J'en viens maintenant à la partie du programme qui concerne l'organisation des mesures de longitudes établie sous la présidence de notre confrère M. Danjon.

Un premier point essentiel a été fixé : pour donner aux mesures de longitudes toute la précision désirable, il paraît nécessaire de connaître le mouvement du pôle et par conséquent de donner une nouvelle activité au Service international des Latitudes. De plus il est pensé que les fluctuations apparentes de longitude pourraient être dues en partie à des variations locales de la verticale dont la mesure apparaît difficile mais n'est peut-être pas impossible. La question se trouve maintenant officiellement posée à l'Association internationale de Géodésie.

L'effet luni-solaire sur la verticale a été, semble-t-il, pour la première fois envisagé; à la suite d'une discussion, il a été décidé de demander au Bureau international de l'Heure de procéder aux corrections correspon-

dantes, à titre d'essai, pour vérifier si une amélioration sensible des comparaisons d'heure entre les divers observatoires en résulterait.

Le projet d'exploitation des résultats enfin, prévoit que le Bureau international de l'Heure serait chargé de la discussion des observations des observatoires fondamentaux qui seraient pratiquement limités aux services horaires permanents.

Une attention particulière a été portée à la détermination de la durée de trajet des signaux horaires et aux variations de retard apporté de ce fait aux signaux. L'Union internationale de Radioélectricité se préoccupe de ce problème et a institué une Commission permanente pour mettre au point les méthodes et monter les expériences nécessaires.

Je n'ai fait que passer en revue brièvement les principaux articles du projet d'observations de l'Année internationale : je pense que vous avez dû apprécier l'ampleur des recherches projetées. Il est vraiment remarquable qu'un Comité ait pu en trois jours de travail mettre un tel programme sur pied; il est, je pense, aussi remarquable de voir la coordination des efforts des Nations s'annoncer si favorablement et la coordination avec les diverses Unions scientifiques si efficacement établie.

Je profiterai de l'occasion qui m'est offerte aujourd'hui pour rendre compte à l'Académie des démarches que nous avons faites en son nom auprès du gouvernement pour obtenir les moyens nécessaires à la participation française. Comme vous le savez, le Comité National institué par l'Académie a établi un plan d'opérations qui comporte l'installation de nouvelles stations ou le développement de stations existantes en particulier : Tamanrasset, Bangui, Tananarive, Ksara, les Kerguelen, Tahiti et une station polaire en Terre Adélie.

Ce plan a été présenté à la Présidence du Conseil du précédent gouvernement, et, sur la demande de celle-ci au ministre de l'Éducation Nationale. M. André Marie a fait bon accueil au projet et a confié aux Services de l'Éducation Nationale, le soin de mettre au point un projet de loi qui fixerait le montant des crédits spéciaux réservés pour cette occasion. Si ce projet de loi aboutit, notre pays aurait une place honorable dans l'exécution du projet international. On aurait pu se demander si nous avions eu des vues trop mesquines ou, au contraire, si nous avions vu trop grand : les rapports nationaux qu'il nous a été donné d'étudier à Bruxelles montrent que l'effort français serait très exactement proportionné à l'effort des autres grandes Nations, compte tenu de nos difficultés financières. Il est donc à espérer que la France pourra jouer le rôle qui lui revient dans une œuvre qui s'annonce assez grandiose.

DISSYMÉTRIE MOLÉCULAIRE. — *Sur la résolution des mélanges racémiques par des agents symétriques.* Note (*) de M. **Eugène Darmois.**

J'ai publié en 1943 un livre intitulé : *L'état liquide de la matière;* une deuxième édition de ce livre a paru en 1946; il a été d'autre part traduit en espagnol et diffusé en Amérique latine en 1947. Dans le chapitre II, à propos de l'entropie statistique, je parlais des travaux de Pasteur sur les substances droites et gauches et je rappelais que certaines substances optiquement inactives peuvent être séparées en deux substances actives grâce au choix de l'expérimentateur. Pour certains produits actifs, la racémisation est assez rapide; elle se présente en tout cas comme un phénomène spontané, correspondant à une augmentation de l'entropie. Le triage à la main une fois effectué, l'entropie du système a diminué. J'énonçais alors (p. 39 en note) que nous avions réussi à faire apparaître l'activité optique dans un racémique à l'aide de réactifs symétriques. Je reproduis *in extenso* cette Note.

« En collaboration avec E. Calzavara, nous avons réussi des expériences du type suivant. Une base organique A a été obtenue par synthèse; elle est optiquement inactive. Très peu soluble dans l'eau, on la transforme en chlorhydrate soluble. A cette solution, on ajoute une certaine quantité de pyridine, qui précipite une partie de la base A. Ce précipité possède une très légère activité optique, droite par exemple. En recommençant l'opération on obtient des précipités successifs de plus en plus droits. Il n'y a pas de doute qu'on fait apparaître ainsi l'activité optique à l'aide de réactifs symétriques (HCl, pyridine) et *sans choix conscient.* »

Nous n'avons pas jusqu'à ce jour publié les détails de ces expériences. Or quelques publications viennent de paraître dans *Nature*, qui ont rappelé mon attention sur cette question. H. M. Powell [1] indique deux procédés dont l'un est basé sur le triage à la main de Pasteur et qui montrent comment peut avoir lieu l'incorporation préférentielle d'une des formes actives dans une structure en voie de croissance.

R. C. Ferreira [2] opère précisément comme nous l'avons fait avec Eugène Calzavara. Une base racémique synthétique (ex DL narcotine), insoluble dans l'eau, est d'abord dissoute dans HCl, on ajoute *lentement* de la pyridine à la solution; une partie de l'alcaloïde précipite; on filtre et on étudie *la solution* au point de vue de son activité optique; l'auteur aurait ainsi accompli des résolutions allant de 1 à 2,5 %. Il pense expliquer

(*) Séance du 6 juillet 1953.

(1) *Nature*, **170**, 1952, p. 155.

(2) *Nature*, **171**, 1953, p. 39.

cette résolution par l'adsorption dissymétrique des deux énantiomorphes sur les noyaux de cristallisation actifs primitivement formés.

J. Read (³) fait remarquer, à propos de la communication de R. Ferreira, qu'il y a dans la littérature d'assez nombreux exemples de nucléation d'une solution saturée de racémique par un cristal contenant un excès d'un énantiomère. Par exemple, Anderson et Hill (⁴) opèrent avec le sulfate d'atropine racémique; dans un laboratoire dans lequel la forme l a été racémisée, le premier dépôt était presque invariablement gauche, l'atmosphère fournissant le germe. Tous ces auteurs ne mentionnent pas la Note que j'ai rappelée plus haut et qui leur a manifestement échappé. Je donnerai donc quelques détails sur nos expériences.

Notre base A n'est autre que l'adrénaline; elle a été obtenue par réduction de l'adrénalone. A la concentration de 5 % sous forme de chlorhydrate, la rotation sous 50 cm pour la raie verte du mercure est $\pm$ 0,01° alors que l'adrénaline optiquement pure donnerait dans ces conditions 15,45°. La base synthétique est donc racémique aux erreurs d'expérience près.

Les essais de séparation sont faits sur des quantités de l'ordre de 200 g de base racémique. On met la base en suspension dans deux parties d'eau; on ajoute q. s. de HCl ($d = 1,17$) pour dissolution. On filtre pour séparer l'indissous; on lave celui-ci avec de l'eau. Le filtrat dilué est amené à 32 parties d'eau environ. A ce filtrat on ajoute : 1° une solution de SO_3Na_2 à 15,6 %, environ 1,75 parties en volume; 2° *Aussitôt et très rapidement* la pyridine anhydre, environ 0,45 parties en volume. On agite très énergiquement pour bien mélanger; le précipité se forme *lentement*; on laisse déposer au moins 2 h. On filtre le précipité, le lave à l'eau et le sèche. On obtient en moyenne 15 % de l'adrénaline employée dans cette fraction I. Pour récupérer l'adrénaline restée dans le filtrat, on ajoute à celui-ci de l'ammoniaque et laisse reposer au moins 2 h. Le dépôt séché (fraction II) représente en moyenne 78 % de l'adrénaline utilisée. La perte est donc de l'ordre de 7 %.

On étudie polarimétriquement les fractions I et II sous forme de chlorhydrate comme plus haut. La fraction I est *toujours active*, mais tantôt droite, tantôt gauche; la fraction II est également active et naturellement de signe opposé à celui de I. Ayant fait un certain nombre de ces essais, nous avons pensé qu'il y avait peut-être insémination des solutions par des germes venant de l'atmosphère du laboratoire, où l'on avait manipulé des corps actifs et en particulier les adrénalines droite et gauche. Nous avons changé alors de laboratoire et opéré dans un local où, de mémoire

(³) *Nature*, **171**, 1953, p. 843.
(⁴) *J. Chem. Soc.*, 1928, p. 993.

d'homme, personne n'avait jamais étudié le pouvoir rotatoire. Le matériel, les opérateurs eux-mêmes avaient été autant que possible « aseptisés » à ce point de vue. Ces expériences ont été faites, d'après mon cahier de laboratoire, du 19 au 29 décembre 1927.

L'expérience faite sur 200 g de racémique a donné une fraction I droite d'environ 30 g sur laquelle on a recommencé la même série d'opérations; on a ainsi obtenu une fraction I_1 d'environ 4,5 g, beaucoup plus droite; nouveau fractionnement donnant I_2, etc. Le tableau suivant donne les pouvoirs rotatoires spécifiques pour le doublet jaune du mercure (chlorhydrate)

Rotation adrénaline initiale....	±0.	Rotation adrénaline initiale....	±0.
Fraction I..................	+ 1°,28	Fraction II..................	— 0°,24
» I_1..................	+25,6	» II_1..................	— 4,72
» I_2..................	+52	» II_2..................	+24
» I_3..................	+56,4	» II_3..................	+55,7
» I_4..................	+56,4	» II_4..................	+56,4

On voit que la dissymétrie apparue au début s'exagère très vite et que, pratiquement, dès le 4e fractionnement, on obtient l'adrénaline optiquement pure qui n'est plus dès lors fractionnable.

Une fois l'activité optique apparue, la nucléation préférentielle rappelée par J. Read jouerait. D'après la façon dont nos précipitations sont faites, très lentement, la première séparation semble résulter de fluctuations qui atteignent une ampleur considérable. Nous pensons revenir plus tard sur les conséquences pratiques et théoriques de telles expériences.

BACTÉRIOLOGIE. — *La culture des bacilles tuberculeux bovins sur un milieu à base de digestion papaïnique de viande de bœuf.* Note de MM. **Gaston Ramon** et **Rémy Richou**.

Au cours de recherches, que nous poursuivons encore actuellement, nous avons étudié [1] l'allergie à la tuberculine provoquée, chez les animaux de l'espèce bovine, par l'injection de bacilles tuberculeux rendus anavirulents par l'action du formol et de la chaleur et mis en suspension dans l'hydroxyde d'aluminium. Nous avons utilisé des antigènes préparés, non seulement sur le milieu Sauton habituel, mais également sur divers milieux de composition variable.

Parmi ces milieux, ceux à base de digestion papaïnique de viande de

[1] G. Ramon, Robert Debré, R. Richou, L. Costil, J.-P. Thiéry et Cl. Gerbeaux, *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 566.

bœuf ([2]) nous sont apparus particulièrement favorables à la culture du bacille tuberculeux bovin.

La digestion papaïnique de viande de bœuf est préparée de la façon suivante : amener 3 l d'eau, au bain-marie, à la température de 50°. Ajouter alors 700 g de viande de bœuf, débarrassée de la graisse et du tissu conjonctif et finement broyée. Lorsque la température de l'eau atteint de nouveau 50°, ajouter 5 g de papaïne délayée en bouillie, sans grumeaux. Laisser monter la température de l'eau jusqu'à 70° en agitant très fréquemment. Éteindre le bain-marie pendant 10 minutes, puis chauffer de nouveau jusqu'à ce que la température du bouillon atteigne 85°. Filtrer à chaud sur papier « mou ». Ajuster le milieu à pH 7,2 avec de la soude. Précipiter à l'autoclave pendant 15 minutes à 110°. Filtrer de nouveau, à chaud, sur papier « dur ». Après refroidissement, réajuster le pH à 7,2.

Cette digestion papaïnique de viande de bœuf est additionnée, dans des proportions variables, du milieu Sauton habituel ajusté à pH 7,2 avec de l'ammoniaque.

Nous avons utilisé les formules suivantes :

Milieu Sauton 3/4 + Digestion papaïnique de viande de bœuf 1/4;
» » 1/2 + » » » 1/2;
» » 1/4 + » » » 3/4.

Ces divers milieux sont répartis, sous le volume de 200 cm³, dans des ballons d'une contenance de 500 cm³ et ensemencés en surface à partir de souches de bacilles bovins sur milieu de Löewenstein ou mieux sur pomme de terre glycérinée.

Nous avons constaté, à de nombreuses reprises, que si la culture du bacille tuberculeux bovin sur ces divers milieux n'est pas plus rapide que sur milieu Sauton, elle est nettement plus abondante et caractérisée par un voile remarquablement épais, les meilleurs résultats étant enregistrés en utilisant le milieu renfermant 3/4 de digestion papaïnique de viande de bœuf et 1/4 de milieu Sauton. D'autre part, si l'on ensemence à partir d'une culture, effectuée dans ces conditions, un nouveau ballon renfermant le même milieu, on obtient très rapidement, en huit à dix jours, une culture particulièrement abondante.

Ces résultats montrent que le milieu à base de digestion papaïnique de viande de bœuf convient parfaitement à l'obtention d'antigènes tuberculeux

---

([2]) Le milieu à base de digestion papaïnique de viande de cheval ou de bœuf a été préconisé et utilisé par G. Ramon pour l'obtention des toxines diphtérique, tétanique et staphylococcique de valeur antigène élevée destinées à la préparation des anatoxines. *Voir* à ce propos : G. Ramon, Mlle G. Amoureux et J. Pochon, *Ann. Inst. Pasteur*, 68, 1942, p. 162; *C. R. Soc. Biol.*, 136, 1942, p. 329; *Revue d'Immunologie*, 7, 1942, p. 1.

destinés à l'expérimentation. Dans un autre ordre d'idée, il semble favorable à l'entretien des souches de bacilles tuberculeux en milieu liquide. Nous étudions présentement cette question.

M. **Jules Rouch** adresse en hommage à l'Académie un exemplaire en bronze de la médaille du Musée Océanographique de Monaco, frappée à l'effigie de **Jules Richard**, qui fut Correspondant de l'Académie.

M. **Aimé Coutagne** adresse en hommage à l'Académie son Ouvrage intitulé : *La fabrication des ferro-alliages. Fontes électriques et métaux spéciaux*, paru en 1924.

CORRESPONDANCE.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

Colloques internationaux du Centre national de la Recherche scientifique. XXXVI. *Les méthodes formelles en axiomatique*. Paris, décembre 1950.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Un théorème de finitude concernant les variétés analytiques compactes*. Note de MM. **Henri Cartan** et **Jean-Pierre Serre**, présentée par M. Jacques Hadamard.

Théorème. — *Soit* X *une variété analytique complexe, compacte. Soit* $\mathcal{F}$ *un faisceau analytique cohérent* [1] *sur* X. *Alors les groupes de cohomologie* $H^q(X, \mathcal{F})$ *(q entier* ≥ 0*) sont des espaces vectoriels complexes de dimension finie.*

Ce résultat vaut notamment dans le cas particulier où $\mathcal{F}$ est le faisceau des germes de sections holomorphes d'un espace fibré analytique E, de base X, dont la fibre est un espace vectoriel complexe de dimension finie [2]. Un tel faisceau est localement isomorphe au faisceau $\mathcal{O}^r$ des systèmes de r germes de fonctions holomorphes (r désignant la dimension de la fibre de E).

1. Avant de démontrer le théorème précédent, donnons quelques définitions préliminaires. Un ouvert V de X sera dit *adapté* à $\mathcal{F}$ si V est une variété de

---

(1) Cf. *Séminaire Ec. Norm. Sup.*, 1951-1952, exposés XVIII et XIX, ainsi que la conférence de H. Cartan, *Colloque de Bruxelles sur les fonctions de plusieurs variables* (mars 1953).

(2) Dans ce cas particulier, le théorème avait déjà été démontré par K. Kodaira (sous des hypothèses légèrement plus restrictives), grâce à une généralisation de la théorie des formes harmoniques. *Cf.* K. Kodaira, *Proc. Nat. Acad. Sc. U. S. A.*, 39, 1953 (à paraître).

Stein (¹) et s'il existe un système fini de p sections $s_i \in H^0(V, \mathcal{F})$ qui engendre $\mathcal{F}_x$ en tout point $x \in V$. Tout ouvert de Stein assez petit est adapté à $\mathcal{F}$. Si V est adapté à $\mathcal{F}$, $\mathcal{F}$ s'identifie, au-dessus de V, au quotient du faisceau $\mathcal{O}^p$ par un sous-faisceau $\mathcal{R}$, qui est cohérent, puisque $\mathcal{F}$ est cohérent. Donc $H^q(V, \mathcal{R}) = 0$ pour $q > 0$ (¹). Il en résulte que la suite

$$0 \to H^0(V, \mathcal{R}) \to H^0(V, \mathcal{O}^p) \to H^0(V, \mathcal{F}) \to 0$$

est exacte. Munissons $H^0(V, \mathcal{O}^p)$ de la topologie de la convergence compacte; c'est un espace de Fréchet (i. e. localement convexe, métrisable, et complet), $H^0(V, \mathcal{R})$ est fermé (³) dans $H^0(V, \mathcal{O}^p)$, donc l'espace quotient $H^0(V, \mathcal{O}^p)/H^0(V, \mathcal{R})$ est un espace de Fréchet. Ceci définit une topologie sur $H^0(V, \mathcal{F})$, et l'on voit facilement qu'elle ne dépend pas du choix des s_i.

Bien entendu, si $\mathcal{F}$ est isomorphe à $\mathcal{O}^p$ au-dessus de V, la topologie de $H^0(V, \mathcal{F})$ est celle de la convergence compacte.

Lemme. — *Soit $\mathcal{F}$ un faisceau analytique cohérent sur une variété analytique complexe* X; *soient* V *et* V′ *deux ouverts adaptés à $\mathcal{F}$, tels que* $V \subset V'$. *Alors l'application* $\varphi : H^0(V', \mathcal{F}) \to H^0(V, \mathcal{F})$ *est continue. Si de plus l'adhérence de* V *est compacte et contenue dans* V′, φ *est complètement continue.*

Le premier point est évident. Le second résulte du fait que tout ensemble de fonctions holomorphes dans V′ et bornées sur $\overline{V}$ induit dans V un ensemble relativement compact.

2. Soit $U = (U_i)_{i \in I}$ un recouvrement fini de la variété compacte X par des ouverts U_i adaptés à $\mathcal{F}$. Pour chaque entier $q \geq 0$, associons à chaque système $(i_0, \ldots, i_q)$ d'indices de I une section $f_{i_0,\ldots,i_q}$ de $\mathcal{F}$ au-dessus de $U_{i_0\ldots i_q} = U_{i_0} \cap \ldots \cap U_{i_q}$, dépendant de façon alternée des indices. Ces systèmes $(f_{i_0\ldots i_q})$ forment un espace vectoriel $C^q(U, \mathcal{F})$. La topologie des $H^0(U_{i_0\ldots i_q}, \mathcal{F})$ obtenue par le procédé du n° 1, définit sur $C^q(U, \mathcal{F})$ une topologie d'espace de Fréchet. On définit à la manière habituelle un opérateur cobord δ : $C^q(U, \mathcal{F}) \to C^{q+1}(U, \mathcal{F})$, qui est continu d'après le lemme. Le noyau $Z^q(U, \mathcal{F})$ de δ est un espace de Fréchet. Nous noterons $H^q(U, \mathcal{F})$ les espaces de cohomologie du complexe $\{C^q(U, \mathcal{F}), \delta\}$.

3. Prenons maintenant deux recouvrements finis $U = (U_i)$ et $U' = (U'_i)$ tels que $\overline{U}_i \subset U'_i$, les U_i et U'_i étant des ouverts adaptés à $\mathcal{F}$. Les applications linéaires

$$H^q(U', \mathcal{F}) \xrightarrow{\rho} H^q(U, \mathcal{F}) \to H^q(X, \mathcal{F})$$

sont des isomorphismes (algébriques), parce que (⁴) les groupes de cohomo-

(³) *Cf.* H. Cartan, *Ann. Ec. Norm. Sup.*, 61, 1944, p. 149-197 (premier corollaire au théorème α, p. 194).

(⁴) Ce résultat connu ne figure pas explicitement dans la bibliographie; il se démontre par une méthode analogue à celle utilisée par A. Weil dans sa démonstration des théorèmes de de Rham (*Comm. Math. Helv.*, 26, 1952, p. 119-145).

logie $H^p(U'_{i_0\ldots i_q}, \mathcal{F})$ et $H^p(U_{i_0\ldots i_q}, \mathcal{F})$ sont nuls pour $p > 0$. Tout revient maintenant à prouver que $H^q(U, \mathcal{F})$ est de dimension finie.

L'application $r : Z^q(U', \mathcal{F}) \to Z^q(U, \mathcal{F})$ est *complètement continue* en vertu du lemme. Soient alors E l'espace produit $C^{q-1}(U, \mathcal{F}) Z^q(U', \mathcal{F})$, F l'espace $Z^q(U, \mathcal{F})$, u l'application (δ, r) de E dans F, v l'application $(0, -r)$. Puisque ρ est un isomorphisme, u applique E *sur* F; un théorème de L. Schwartz ([5]) montre alors que l'image de $u + v = (\delta, 0)$ est un sous-espace fermé de codimension finie de F. Ceci entraîne que $H^q(U, \mathcal{F})$, donc aussi $H^q(X, \mathcal{F})$, est de dimension finie. C. Q. F. D.

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Application des distributions polynomiales à la détermination de l'épaisseur des ondes de choc.* Note (*) de M. **Jean-J. Bernard**, transmise par M. Joseph Pérès.

Dans la détermination des épaisseurs d'ondes de choc par les distributions polynomiales, je fais intervenir des transferts non conservatifs tout en laissant des formes distinctes aux trois équations des transferts usuels; le nombre de termes de la distribution doit être au moins égal à cinq; les résultats numériques obtenus avec ce nombre limite sont indiqués dans le cas des molécules de Maxwell.

1. Nous désignons par distributions polynomiales des vitesses d'agitation moléculaire $\vec{q}(u, v, w)$ des expressions de la forme

$$F = \sum_{i=1}^{i=p} n_i f_i$$

dans laquelle les n_i ne dépendent que des variables d'espace et où les fonctions de Maxwell

$$f_i = \left(\frac{y_i}{\pi}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\{-y_i[(u - x_i)^2 + v^2 + w^2]\}$$

correspondent à des valeurs arbitrairement choisies des paramètres (x_i, y_i) dont chacun définit un écoulement uniforme et unidimensionnel; on peut ainsi considérer ce type de distributions comme la forme discontinue des distributions composées définies précédemment ([1]).

Représentons par $\overset{\leftarrow}{q}$ et $\overset{\leftarrow}{q'}$ les vitesses respectives, après un choc mutuel, de deux molécules, de vitesses initiales $\vec{q}$ et $\vec{q'}$; l'équation de transfert d'une fonction $\Phi(u, v, w)$ se réduit dans le cas d'un écoulement permanent et uni-

---

([5]) *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 2472 (corollaire au théorème 2).

(*) Séance du 6 juillet 1953.

([1]) *Rendiconti del Accademia dei Lincei*, 8e série, 14, fas. I, 1953.

dimensionnel selon l'abscisse ξ à la relation

$$\iiint \frac{\partial F}{\partial \xi} \Phi u \, du \, dv \, dw = \frac{1}{4} \iiint \mathcal{J}\{(\check{F}\check{F}' - FF')(\check{\Phi} + \check{\Phi}' - \Phi - \Phi')\} du \, dv \, dw,$$

dont le premier membre, linéaire et homogène par rapport aux dérivées n'_i, est seulement fonction des valeurs choisies pour (x_i, y_i) tandis que le second, faisant intervenir l'opérateur $\mathcal{J}$ de l'équation de Boltzmann, dépend généralement du modèle moléculaire adopté; cependant, on voit facilement qu'il est toujours nul quand F se réduit à une seule fonction de Maxwell ou quand Φ est l'une des fonctions

$$\Phi = 1, \qquad \Phi = u, \qquad \Phi = u^2 + v^2 + w^2,$$

l'équation de transfert traduisant alors la conservation de la masse, de la quantité de mouvement ou de l'énergie. Dans le cas d'une distribution polynomiale, ce second membre sera ainsi une somme de termes de la forme $E_{ij} n_i n_j$ dans laquelle les coefficients E_{ii} sont nuls. En adjoignant aux équations sans second membre correspondant aux trois fonctions précédentes, les relations de transfert de $(p-3)$ fonctions Φ supplémentaires, nous obtenons un système différentiel de la forme

$$(1) \qquad \begin{cases} \Sigma_i a_i n'_i = 0, \qquad \Sigma_i b_i n'_i = 0, \qquad \Sigma_i c_i n'_i = 0, \\ \Sigma_i e_i n'_i = \Sigma_{ij} E_{ij} n_i n_j, \qquad \ldots, \qquad \Sigma_i h_i n'_i = \Sigma_{ij} H_{ij} n_i n_j, \end{cases}$$

qui permet, dans les conditions que nous allons préciser, de déterminer complètement l'évolution spatiale de la distribution.

2. Par convention, les deux premiers termes de la distribution polynomiale se rapportent toujours aux deux états uniformes extrêmes pour lesquels toutes les fonctions n_i sont nulles sauf n_1 (ou n_2) qui tend vers la densité numérique N_1 (ou N_2) à l'infini amont (ou aval); les autres états de référence sont arbitraires et soumis à la seule restriction de ne pas rendre incompatible ou indéterminé le système (1).

Les coefficients a, b, c relatifs aux deux premiers termes de la distribution étant dans le rapport N_2/N_1, on constate aisément que les trois intégrales premières

$$(2) \qquad \Sigma_i a_i n_i = a_1 N_1, \qquad \Sigma_i b_i n_i = b_1 N_1, \qquad \Sigma_i c_i n_i = c_1 N_1$$

sont identiques dans le cas, étudié par Mott-Smith [2], d'une distribution « binomiale »; pour $p = 3$ et $p = 4$, les équations (2) ne sont compatibles que pour des fonctions n_3 et n_4 identiquement nulles et les distributions correspondantes se ramènent à celle de Mott-Smith; *c'est donc seulement pour* $p \geq 5$ et à condition que les états de référence n'annulent pas le déterminant des coefficients de (1), qu'on peut développer la présente méthode; au contraire, dans le procédé que nous avons indiqué antérieurement [3], et qui se rattache à la

(2) *Phys. Rev.*, **82**, n° 6, 1951, p. 885.

(3) *La Recherche Aéronautique*, **31**, 1953, p. 45-48.

résolution de l'équation de Boltzmann par approximations successives, il suffit de prendre $p \geqq 3$, les gradients de vitesse et de température jouant le rôle de deux fonctions n_i.

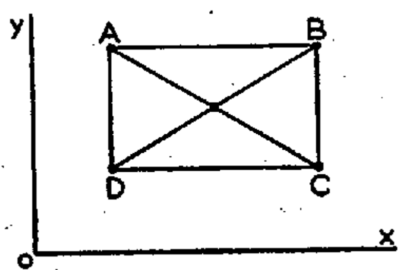


Fig. 1.

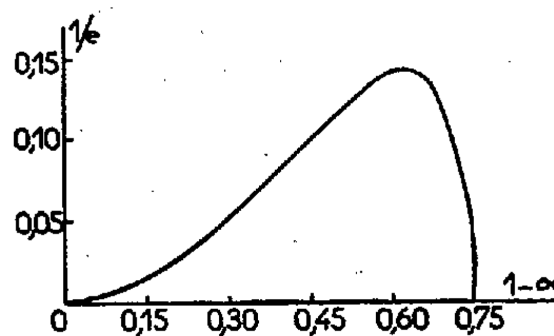


Fig. 2.

3. Dans le cas limite d'un distribution « pentanomiale », les deux fonctions supplémentaires sont $\Phi = u^2$ et $\Phi = u(u^2 + v^2 + w^2)$ qui conduisent encore au transfert de deux grandeurs physiques usuelles : la pression et le flux thermique; les points figuratifs des états de référence sont toujours supposés compris dans le rectangle ABCD de côtés parallèles aux axes Ox et Oy définis par les états extrêmes BD; ils peuvent être, par exemple, les sommets et le centre de ce rectangle ou cinq points répartis sur la diagonale BD, ces deux cas caractérisant respectivement les dispersions maxima et minima des états gazeux dans chaque tranche de l'onde de choc. Les équations (2) permettent ainsi de calculer les n_i en fonction de n_1 et n_2; le système (1) se ramène alors à une équation différentielle du premier ordre dans le plan (n_1, n_2), les états extrêmes définissant deux points singuliers de cette équation analogues à ceux qu'introduit la théorie classique de la quasi-onde de choc dans l'équation liant la température à la vitesse.

Les épaisseurs d'ondes de choc e, exprimées en libres parcours moyens, peuvent être arbitrairement définies, pour chaque nombre de Mach amont M, au moyen de la dérivée n'_1 au point médian de l'onde. Les valeurs obtenues pratiquement pour n_3, n_4, n_5 sont assez faibles et l'évolution de $1/e$, relative aux molécules de Maxwell, représentée sur la figure 2 en fonction du paramètre $1 - \alpha = 3(M^2 - 1)/4M^2$ est déterminée, en première approximation, en négligeant la valeur de ces fonctions mais non celle de leur dérivée dans les équations (1).

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Sur une solution rigoureuse d'un problème d'écoulement plan des nappes souterraines.* Note (*) de M. **Mladen Boreli**, transmise par M. Joseph Pérès.

Dans une Note précédente ([1]) nous avons étudié expérimentalement un régime d'écoulement plan permanent, à potentiel, d'une nappe liquide souter-

(*) Séance du 6 juillet 1953.

([1]) *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 785. Les références à ce travail seront notées B. On

raine. Nous reprenons ici l'étude théorique d'un schéma voisin; dans la suite, nous supposons que la paroi imperméable amont (*cf.* B) est rejetée à l'infini, où le champ des vitesses est nul; la ligne libre S présentera à l'infini amont une branche parabolique. Dès lors, le régime est caractérisé au moyen des paramètres ci-après :

1° la longueur l du drain;

2° le débit Q à travers celui-ci;

3° la pression p_0 sur le drain, différente en général, de la pression zéro qui règne le long de S (sur ce point notre analyse englobe le schéma traité dans B comme cas particulier).

Il y a lieu de distinguer deux cas :

1° la ligne S présente un point d'inflexion (qui est nécessairement unique); S recoupe alors la paroi imperméable aval L à angle droit en A;

2° S est dépourvu de point d'inflexion; S et L forment alors une courbe à tangente continue en A ([2]). Ces deux éventualités seront traitées simultanément.

$\vec{V}_1$ et k étant respectivement le vecteur vitesse et le coefficient de Darcy, nous poserons $\vec{V} = \vec{V}_1/k = u\vec{x} + v\vec{y}$; $Q = qk$. Dans la suite, tous les calculs seront faits dans ce système de variables réduites.

Soient $z = x + iy$, le plan de mouvement (Ox est orienté suivant le fond horizontal dans le sens de l'écoulement, O étant placé au point commun au drain et au fond); $f = \varphi + i\psi$, le plan réduit du potentiel complexe; posons

$$\zeta = \pi \frac{dz}{df}.$$

Appelons D l'image dans le plan ζ du domaine occupé par le fluide en mouvement; y_1 la cote de A.

Représentons conformément D au moyen de la formule de Schwarz-Christoffel, sur le demi-plan supérieur de la variable $t = m + ni$ de manière que $\zeta = \zeta(t)$ associe les points $t = 0$, $t = 1$, $t = \infty$ aux points images des points O, A et $z = \infty$.

La solution indéterminée du problème s'exprime alors au moyen de paramètres réels, $2b$, a et q (où $2b$ et a sont respectivement les abscisses réelles des images du point commun à L et au drain, d'une part et du point d'inflexion de S, d'autre part).

---

trouvera d'autres exemples de solutions analogues dans la récente monographie de POLUBARINOWA-KOTCHINA, *Théorie des mouvements des eaux souterraines*, Moscou, 1952, éditions d'État, p. 676.

([2]) Une discussion de ces différentes éventualités a été faite dans le cas général par MM. J. Kravtchenko, G. Sauvage de Saint-Marc et moi-même, et fera l'objet d'une prochaine publication.

On a

$$\zeta = \frac{2(a-1)}{\pi}\sqrt{\frac{t}{t-1}} + \frac{1}{\pi}\log\frac{\sqrt{t-1}+\sqrt{t}}{\sqrt{t-1}-\sqrt{t}} - i;$$

$$f(t) = -\operatorname{argch}\left(\frac{t-b}{t}\right),$$

les radicaux ayant leurs valeurs arithmétiques pour $t = m > 1$ et le logarithme se réduisant à $i\pi$ pour $n = 0$, $m \to 0$ par valeurs positives.

On en tire les caractéristiques de l'écoulement :

$$\frac{2l}{q} = \frac{2(a-1)}{\pi}\log\frac{1+\sqrt{2b}}{1-\sqrt{2b}} + \frac{4}{\pi^2}\Phi(\sqrt{2b})$$

ou

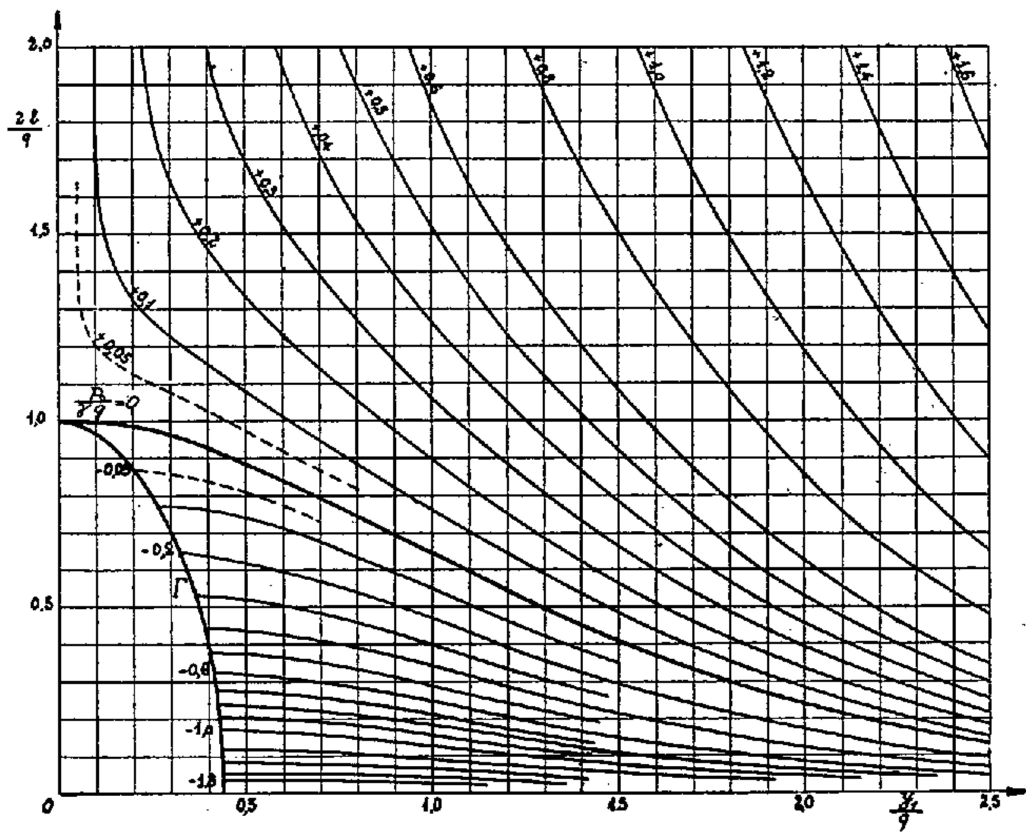
$$\Phi(\sqrt{2b}) = \frac{1}{2}\int_0^{\sqrt{2b}} \frac{1}{\sqrt{2b}}\log\frac{1+\sqrt{2b}}{1-\sqrt{2b}}\, d(\sqrt{2b})$$

est une des intégrales de Spence, bien tabulée ([3]),

$$\frac{y_1}{q} = \frac{2(a-1)}{\pi} + \frac{2}{\pi}\log(1+\sqrt{1-2b});$$

$$\frac{p_0}{\gamma q} = \frac{y_1}{q} - \frac{1}{\pi}\operatorname{argch}\left(\frac{1-b}{b}\right).$$

Ces différentes expressions sont représentées sur le graphique 1. On y constate que les courbes $(2l/q) = F(y_1/q)$, correspondant à des valeurs



$(p_0/\gamma q) < 1$ présentent des points d'arrêt, distribués le long d'une courbe Γ. Le régime critique correspondant à chaque point de Γ est caractérisé par la rela-

([3]) Par exemple, Newmann, *The Higher Trigonometry Superrationals of Second Order*, Cambridge, 1892, p. 64-65.

tion $a = 1$; le point d'inflexion de S se confond alors avec A ; il y a une discontinuité de fonctionnement du régime. Si à partir d'un point de Γ on augmente q au-delà de la valeur critique correspondante, en maintenant l constant, le schéma ci-dessus devient physiquement impossible, la ligne S décolle de L et une aspiration d'air se produit à travers le drain.

RADIO ASTRONOMIE. — *Sur une dissymétrie du rayonnement radioélectrique du Soleil observé en ondes décimétriques.* Note (*) de M. ÉMILE-JACQUES BLUM, présentée par M. André Danjon.

Dans un article précédent ([1]), à l'aide de résultats d'observations obtenus au cours d'éclipses radioélectriques, nous avons établi l'existence d'une dissymétrie dans le rayonnement solaire sur ondes métriques. En nous appuyant sur des mesures plus anciennes, nous sommes arrivés à la même conclusion, pour le rayonnement du Soleil calme sur ondes décimétriques ($\lambda \sim 50$ cm) ([2]).

a. Nous possédons le compte rendu des observations de l'éclipse du 1er novembre 1948 faites en trois points d'Australie. Il y avait alors des taches importantes sur la surface du disque solaire, et leur effet radioélectrique a été discuté ([3]).

Cependant, de petites différences, supérieures aux erreurs expérimentales, subsistent entre les trois courbes d'occultation : en particulier, au premier contact optique, les courbes obtenues à Sydney et à Rockbank, donnent une diminution du rayonnement de 4 et 8 % respectivement, *les mêmes taches* étant cachées, et le contact observé à Rockbank se produisant plus près de l'équateur solaire. Cette différence peut s'expliquer par une dissymétrie du rayonnement solaire.

b. Stanier a fait une étude interférométrique de la brillance solaire sur $\lambda = 60$ cm ([4]), ([5]).

Il obtient un modèle en *supposant* une symétrie circulaire : ce modèle aurait donné à l'éclipse du 25 février 1952, visible à Khartoum, une intensité résiduelle de 30 %.

c. Laffineur ([6]) a mesuré sur une longueur d'onde très voisine un résidu de 19 % seulement.

(*) Séance du 6 juillet 1953.

([1]) E.-J. BLUM, J.-F. DENISSE et J.-L. STEINBERG, *Ann. Astr.*, 15, 1952, p. 184.

([2]) E.-J. BLUM, *Thèse*, Paris, 1952 (non encore imprimée).

([3]) W. N. CHRISTIANSEN, D. E. YABSLEY et B. Y. MILLS, *Aust. J. Sc. Res.*, 4, 1949, p. 506.

([4]) *Nature*, 164, 1950, p. 354.

([5]) H. M. STANIER, *Thèse*, Cambridge, 1950.

([6]) M. LAFFINEUR, R. MICHARD, J.-C. PECKER et M. D'AZAMBUJA, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 1528.

De la même façon le modèle de Stanier ne peut satisfaire les mesures australiennes : le premier indique des régions émissives jusqu'à 1,5 rayon, tandis que les contacts radio des secondes nécessitent 1,3 rayon comme limite.

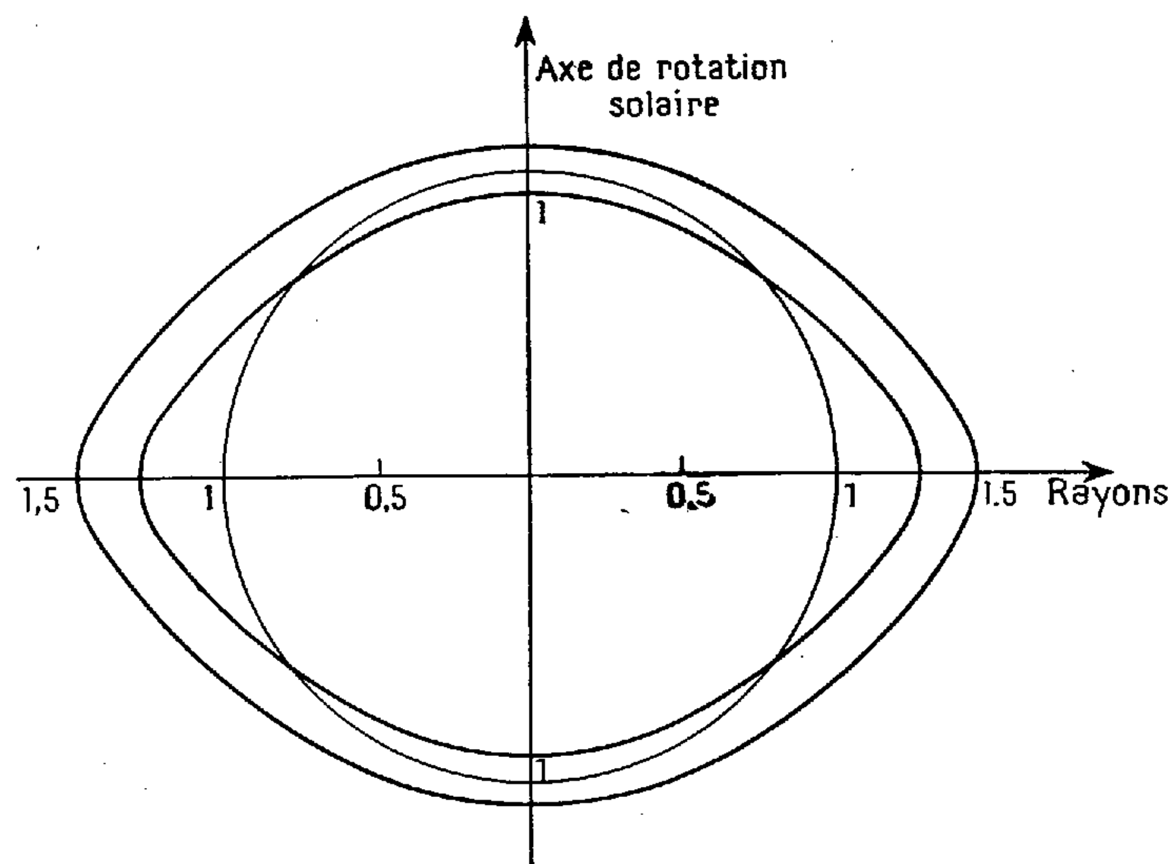


Fig. 1.

Ces contradictions nous ont amenés à concevoir un modèle analogue à celui obtenu sur ondes métriques. Ce modèle ne prétend en aucune manière être définitif (*fig.* 1); il satisfait cependant assez bien aux résultats précédents (acquis il est vrai à des époques différentes):

		Modèle (%).	Observation (%).
Occultation au premier contact. Éclipse du 1er novembre 1948.	Strahan	10	12 (avec une tache)
	Rockbank	7	8
	Sydney	4	4
Maximum de l'éclipse du 25 février 1952		21	19

Les mesures de Stanier effectuées à l'aide d'un interféromètre E. O., donnent, en n'introduisant aucune hypothèse, la brillance d'une série de bandes sensiblement parallèles à l'axe du Soleil : sur la figure 2, les courbes *a*, *b*, *c*, données par Stanier ([5]) correspondent à des jours où l'on observe de petits groupes de taches, soit vers le centre (*a*). soit vers les bords (*b*, *c*) : on voit que des erreurs sont possibles.

La courbe (*d*) serait donnée par le modèle présenté.

Reule ([7]) est arrivé à une conclusion analogue, mais en montrant l'incom-

([7]) A. Reule, *Z. Naturforsch*, 7, 1952, p. 234.

patibilité entre le modèle de Stanier et nos connaissances sur la couronne

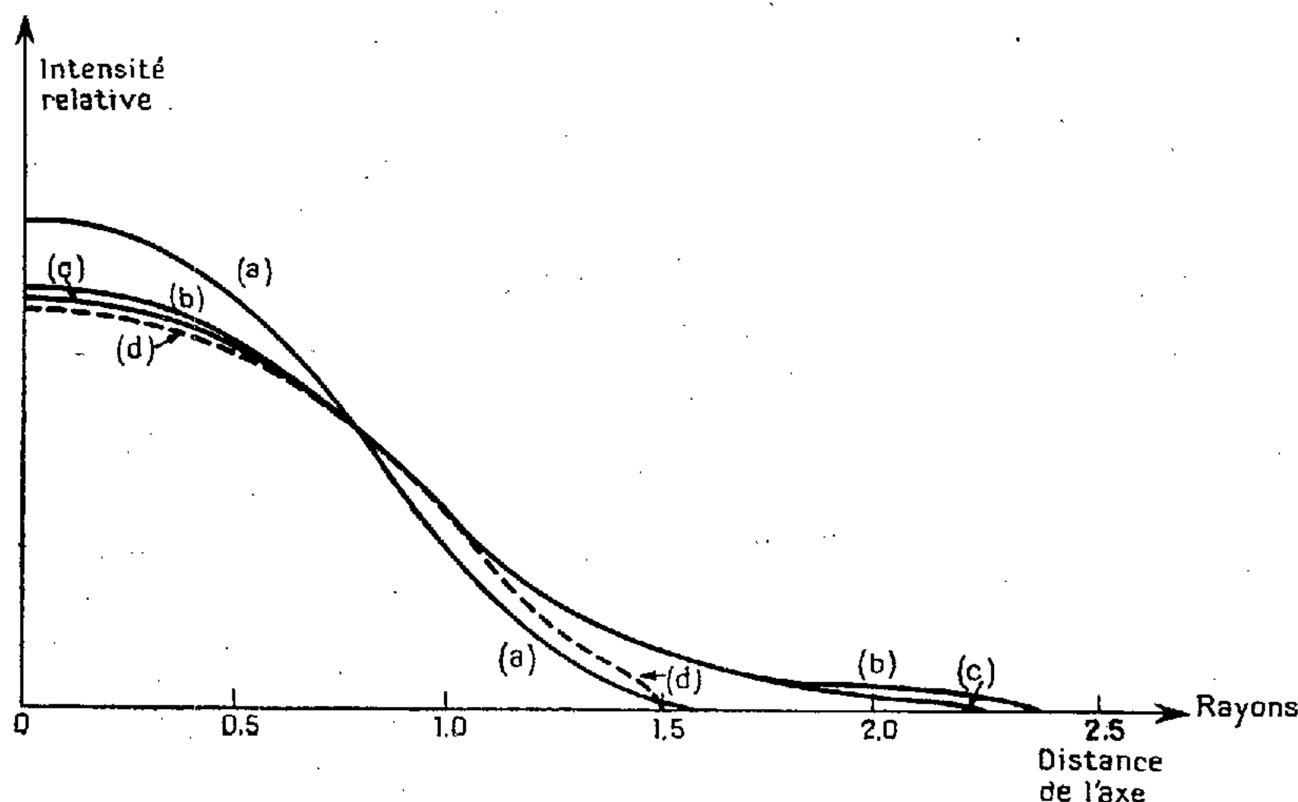


Fig. 2.

solaire et sur les mécanismes possibles de l'émission radioélectrique.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur le spin de certains noyaux impairs-impairs : (III), cas du potassium 40.* Note (*) de MM. **Claude Marty**, **Roger Nataf** et **Jacques Prentki**, présentée par M. Louis de Broglie.

Dans [I, II] ([1]), on avait étudié les noyaux formés de couches saturées plus un proton et un neutron extérieurs, comme ${}^{210}_{83}\mathrm{Ra}\ \mathrm{\acute{E}}_{127}$. On fait ici une étude analogue pour les noyaux formés de couches saturées où manque un proton (ou un neutron), et d'un neutron (ou proton) extérieur, comme ${}^{40}_{19}\mathrm{K}_{21}$, en utilisant les mêmes potentiels δ, Y et ∞ que dans (II).

Il faut ici remplacer la formule (II) donnant les $\mathcal{V}_J$ dans (I) par

$$\text{(III)}\quad \mathcal{V}_J = c_1\sum_k f_k(l_1 j_1,\, l_2 j_2,\, J)F^k + c_3\Pi\sum_k f_k(l_1 l_2,\, L=J)F^k + c_2\sum_{LS}\varphi_{LS}(l_1 j_1,\, l_2 j_2,\, J)G^L + c_4\Pi\frac{(2l_1+1)(2l_2+1)}{2J+1}\,\frac{1}{2}C_{l_1 J l_2}G^J$$

avec

$$\varphi_{LS}(l_1 j_1,\, l_2 j_2,\, J) = |\langle l_1 j_1\, l_2 j_2\, JM \mid l_1 l_2\, LS\, JM\rangle|^2\,\frac{(2l_1+1)(2l_2+1)}{2L+1}\,\frac{1}{2}C_{l_1 L l_2},$$

$$\frac{1}{2}C_{l_1 L l_2} = \begin{cases} 0 & \text{si } l_1+l_2+L \text{ impair,} \\ \Delta^2(l_1, l_2, L)\left[\dfrac{g!}{(g-l_1)!\,(g-l_2)!\,(g-L)!}\right]^2 & \text{si } l_1+l_2+L = 2g, \text{ pair.} \end{cases}$$

(*) Séance du 6 juillet 1953.

([1]) *Comptes rendus*, **236**, 1953, p. 2387 et **237**, 1953, p. 31.

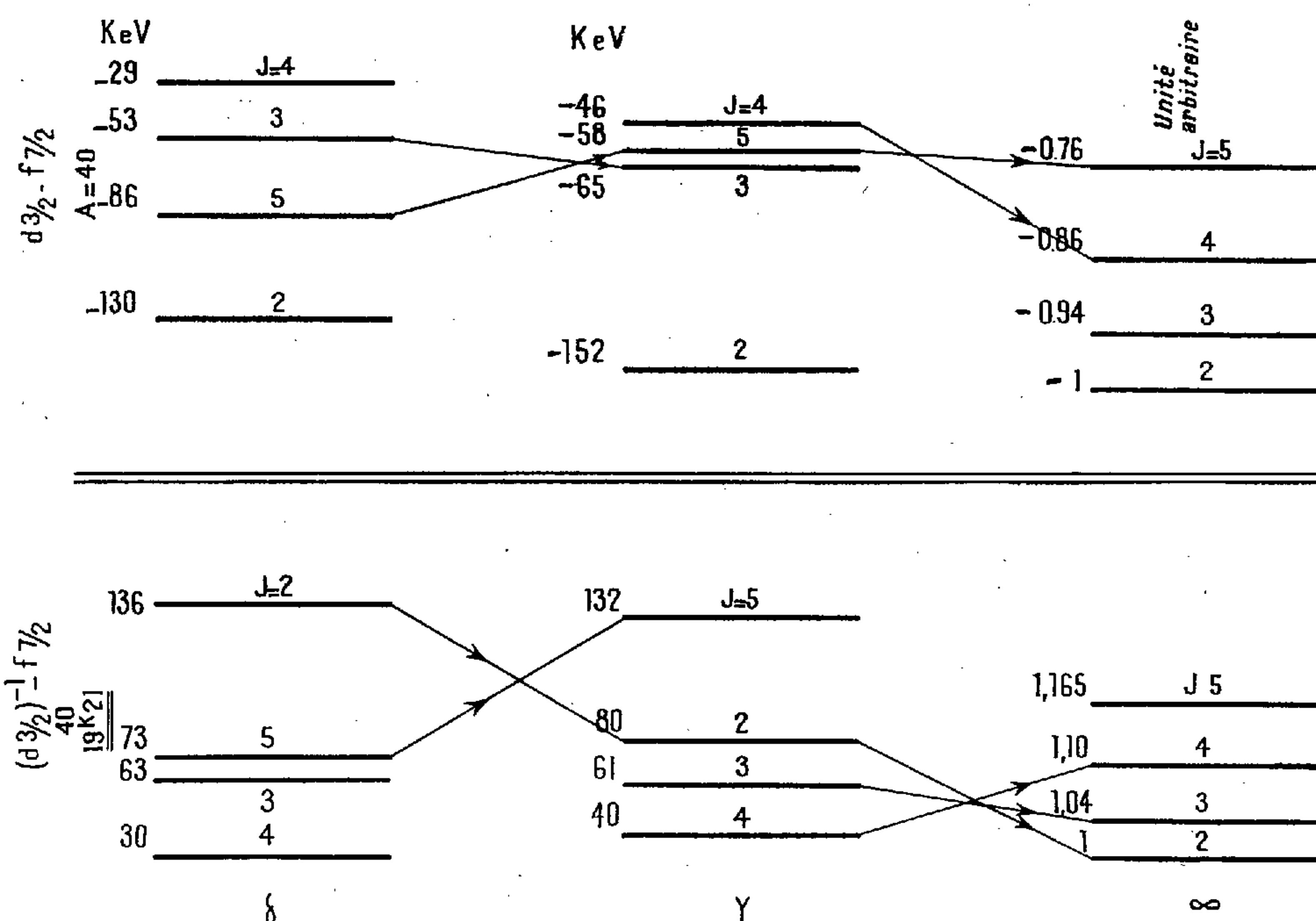
Les autres notations sont les mêmes que dans (I) et sont en général celles de G. Racah ([2]). (III) a d'ailleurs été obtenue en partant des formules données par cet auteur en couplage L — S, le passage de $j-j$ à L — S ne présente pas de difficulté si à la couche incomplète $[n_2, l_2, j_2 = l_2 - (1/2)]$ par exemple, on peut associer la couche complète $[n_2, l_2, j_2 = l_2 + (1/2)]$ déjà remplie, pour former $(n_2 l_2)$ où manque un nucléon (on suppose toujours le couplage spin-orbite indépendant de la distance au centre). Les carrés des coefficients de la transformation $j-j \rightarrow L-S$, nécessaires au calcul des φ_{LS}, sont donnés par Pryce ([3]) par exemple.

1° Dans le cas du potentiel de Yukawa les F^k, G^k sont toujours calculés par la méthode de Talmi.

2° Dans le cas du potentiel $V\delta$, (III) se simplifie, comme (II) précédemment, et devient

$$v_J = (c_1 + c_2)\sum_{LS} \varphi_{LS}(l_1 j_1 l_2 j_2 J)\,G^L + (c_3 + c_4)\,\Pi\,\frac{(2l_1+1)(2l_2+1)}{2J+1}\,\frac{1}{2}\,C_{l_1 J/_2} G_J.$$

Nous donnons dans la figure ci-dessous, les résultats avec les trois types de potentiel de contact (δ), de Yukawa (Y) constant (∞), pour $^{40}K : (d_{3/2})^{-1} - f_{7/2}$



et, à titre de comparaison, pour la configuration $d_{3/2} - f_{7/2}$, A = 40. La forme

([2]) *Phys. Rev.*, **62**, 1942, p. 438.

([3]) *Proc. Phys. Soc.*, **65**, 1952, p. 773.

exacte du potentiel a plus d'influence dans le cas $(d_{3/2})^{-1}-f_{7/2}$. Le niveau fondamental a bien un spin $J = 4$, *valeur expérimentale*. Le moment magnétique, calculé avec la configuration $(d_{3/2})^{-1}-f_{7/2}$, a la valeur $-1,70$ magnétons nucléaires la valeur expérimentale étant $-1,30$. Bien que l'écart entre ces deux valeurs soit important, le résultat du calcul donne un argument décisif en faveur du couplage $j-j$, car si l'on prend la configuration $d^{-1}-f$ en couplage L — S, on obtient, dans toutes les hypothèses, des moments magnétiques positifs ([4]).

On a aussi étudié la configuration $p_{3/2}-(f_{5/2})^{-1}$ de ${}^{66}_{29}Cu_{37}$ en admettant que les calculs s'appliquent quand on remplace les couches par des sous-couches saturées, et on l'a comparée à $p_{3/2}-f_{5/2}$, $A = 66$. Pour $p_{3/2}-(f_{5/2})^{-1}$, on a encore croisement des niveaux $J = 2$ et $J = 4$ entre les potentiels δ et γ bien que $A = 66$. Ici, le niveau fondamental correspond à $J = 1$ pour les deux configurations, ce qui semble conforme à l'expérience ([5]).

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *La section efficace de la réaction* $p(\pi^+, 2\pi^+)n$ *au voisinage du seuil*. Note (*) de M. **Bernard d'Espagnat**, présentée par M. Louis de Broglie.

L'élément de matrice G calculé dans une Note précédente ([1]) est introduit dans l'*équation de Heitler* du problème. Celle-ci est résolue, donnant, dans la limite des approximations utilisées, la section efficace.

La section efficace de la réaction est proportionnelle à $\left|\mathbf{R}_{++}(\vec{k}_1, \vec{k}_2; \vec{k}_i)\right|$ et celle de la diffusion élastique à $\left|\mathbf{R}^{\frac{3}{2}}(\vec{k}_f; \vec{k}_i)\right|$, les $\mathbf{R}$ étant les solutions des *équations de Heitler*

$$\mathbf{R}^{\frac{3}{2}}(\vec{k}_f; \vec{k}_i) = \mathbf{G}^{\frac{3}{2}}(\vec{k}_f; \vec{k}_i) + i\pi\sum_{\vec{k},\sigma}\mathbf{G}^{\frac{3}{2}}(\vec{k}_f; \vec{k})\,\mathbf{R}^{\frac{3}{2}}(\vec{k}; \vec{k}_i)\,\rho. \tag{1}$$

$$\mathbf{R}_{++}(\vec{k}_1, \vec{k}_2; \vec{k}_i) = \mathbf{G}_{++}(\vec{k}_1\vec{k}_2; \vec{k}_i) + i\pi\sum_{\vec{k},\sigma}\mathbf{G}_{++}(\vec{k}_1, \vec{k}_2; \vec{k})\,\mathbf{R}^{\frac{3}{2}}(\vec{k}; \vec{k}_i)\,\rho. \tag{2}$$

Dans ces équations $\mathbf{G}$ signifie G pris entre des états satisfaisant à la conservation de l'énergie [$\mathbf{G} = -\mathbf{K}$, $\mathbf{K}$ étant la *matrice de réaction* de ([2])], $\rho\, d\omega$ est la densité des états $(\vec{k})$. Dans (1) et (2) on a omis un terme, dû aux états à deux mésons, qui au voisinage du seuil peut être négligé.

([4]) E. Feenberg, *Phys. Rev.*, 76, 1949, p. 1275.
([5]) L. W. Nordheim, *Rev. Mod. Phys.*, 23, 1951, p. 322.

(*) Séance du 29 juin 1953.
([1]) B. d'Espagnat, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 26, Note désignée par I.
([2]) B. Lippman et J. Schwinger, *Phys. Rev.*, 79, 1950, p. 469.

On sait ([2]) que la forme même du développement obtenu en (I) pour $G^{\frac{3}{2}}(\vec{k}_f; \vec{k})$ rend immédiate la résolution de (1) : si l'on pose

$$\mathbf{R}^{\frac{3}{2}}(\vec{k}_f; \vec{k}_i) = \sum_{lJ} \mathbf{R}^{\frac{3}{2}}_{lJ}(k_i; k_i) \sum_{M} \mathcal{Y}^{M}_{Jl\frac{1}{2}}\left(\frac{\vec{k}_f}{k_f}, s_{fz}\right) \mathcal{Y}^{M*}_{Jl\frac{1}{2}}\left(\frac{\vec{k}_i}{k_i}, s_{iz}\right) \tag{3}$$

et si l'on porte (3) et le développement, analogue, obtenu pour $\mathbf{G}$ dans (1) on obtient, grâce à l'orthogonalité des $\mathcal{Y}$,

$$\mathbf{R}^{\frac{3}{2}}_{lJ}(k_i; k_i) = \mathbf{G}^{\frac{3}{2}}_{lJ}(k_i; k_i) + i\pi \mathbf{G}^{\frac{3}{2}}_{lJ}(k_i; k_i) \mathbf{R}^{\frac{3}{2}}_{lJ}(k_i; k_i), \tag{4}$$

d'où

$$\mathbf{R}^{\frac{3}{2}}_{lJ} \equiv (\pi\rho)^{-1} e^{i\delta^{\frac{3}{2}}_{lJ}} \sin \delta^{\frac{3}{2}}_{lJ} \qquad \text{si} \qquad \mathbf{G}^{\frac{3}{2}}_{lJ} \equiv (\pi\rho)^{-1} \operatorname{tg} \delta^{\frac{3}{2}}_{lJ}. \tag{5}$$

En ce qui concerne (2), l'intégration sur les angles et la sommation sur s_z est de même rendue immédiate par l'usage de (3) et de [I (6)] :

$$\mathbf{R}_{++}(\vec{k}_1, \vec{k}_2; \vec{k}_i) \approx \frac{ig\hbar k_2}{2\sqrt{V}\,M(\varepsilon_1 - \varepsilon_i)\sqrt{\varepsilon_2}} \frac{G^{\frac{3}{2}}_{0\frac{1}{2}}(k_1; k_i)}{\mathbf{G}^{\frac{3}{2}}_{0\frac{1}{2}}(k_i; k_i)} \mathbf{R}^{\frac{3}{2}}_{0\frac{1}{2}}(k_i; k_i) \times \sum_{M} \mathcal{Y}^{M}_{\frac{1}{2}1\frac{1}{2}}\left(\frac{\vec{k}_2}{k_2}; s_{fz}\right) \mathcal{Y}^{M*}_{\frac{1}{2}0\frac{1}{2}}\left(\frac{\vec{k}_i}{k_i}, s_{iz}\right) + \text{sym.}, \tag{6}$$

$$\frac{1}{2}\sum_{\sigma_i\sigma_f} |\mathbf{R}_{++}|^2 \approx \frac{g^2\hbar^2}{16\pi^2 V(2M)^2} \left(\frac{\vec{k}_2}{\varepsilon_2^{\frac{3}{2}}} + \frac{\vec{k}_1}{\varepsilon_1^{\frac{3}{2}}}\right)^2 \left|\frac{G^{\frac{3}{2}}_{0\frac{1}{2}}(0; k_i)}{\mathbf{G}^{\frac{3}{2}}_{0\frac{1}{2}}(k_i; k_i)}\right|^2 \left|\mathbf{R}^{\frac{3}{2}}_{0\frac{1}{2}}(k_i; k_i)\right|^2 \tag{7}$$

Dans (6) ε_i et ε_1 sont les énergies totales du méson incident et d'un des mésons émergents. Noter l'association de deux $\mathcal{Y}$ de parité différente, due à la parité intrinsèque (—) du π incident.

La section efficace de la réaction s'obtient, de la manière connue, en multipliant (7) par la densité des états. Le facteur $(\vec{k}_1 + \vec{k}_2)^2 (2M)^{-2}$ montre bien qu'il s'agit d'un effet de recul : les deux π^+ doivent avoir une tendance à partir dans la même direction. Le dernier facteur de (7) indique que la section efficace totale est proportionnelle à $\sin^2 \delta_{0\frac{1}{2}}$, c'est-à-dire à la partie de la section efficace de diffusion élastique qui est due à l'onde S(I = 3/2). Cette proportionnalité n'est toutefois pas rigoureuse à cause de l'avant-dernier facteur de (7), lequel ne sera connu que par la résolution numérique de l'équation de Dyson [I, (4)]; un calcul numérique très grossier de la solution de cette équation intégrale nous donne à penser que ce facteur est de l'ordre de 1/4 à ces énergies. La section efficace totale, nulle au seuil, reste, au delà, très faible vis-à-vis de celle de diffusion élastique, ceci étant dû non seulement à la faible densité des états mais aussi au facteur $(\vec{k}_1 + \vec{k}_2)^2 (2M)^{-2}$ de (7), lequel provient en définitive de

la nature pseudoscalaire du π. Sous ce rapport il n'y a pas de différence qualitative entre le résultat de la présente théorie et celui que donnerait la méthode habituelle de couplage faible. Il est vraisemblable que la création d'un nombre *pair* de mésons l'emporte lorsqu'elle est possible sur celle d'un nombre *impair*.

La présente théorie est, nous l'avons dit, basée sur une approximation assez critiquable [puisque, en particulier, elle ne peut tenir compte de l'émission *avant* diffusion ([3])], il semble néanmoins qu'elle donne l'ordre de grandeur du phénomène. De plus il apparaît qu'elle permet d'obtenir quelque aperçu sur la manière dont les réactions du champ conditionnent les phénomènes multiples.

CHRONOMÉTRIE. — *Synchronisation par action directe sur le spiral.* Note ([*]) de M. **Raymond Chaléat**, présentée par M. Joseph Pérès.

1. On connaît deux procédés pour entretenir ou synchroniser par des moyens mécaniques un système balancier-spiral. L'un d'eux consiste à donner un mouvement circulaire alternatif au point d'encastrement extérieur du spiral. Dans ce cas, la mise en équations est immédiate et la *Théorie Générale de la Synchronisation* de M. Haag ([1]) s'applique sans difficulté. Aussi, je me contenterai, ici, d'indiquer les résultats numériques que j'ai obtenus et qui concernent un balancier équipant une montre de format 39 mm. L'échappement fournissant une amplitude de régime autonome de 180°, un déplacement du « piton » de 0,04 mm de part et d'autre de sa position moyenne communique au balancier, lors de la résonance, une amplitude synchrone de 290°. La limite de stabilité est atteinte lorsque le désaccord de fréquences entre l'oscillateur et le couple synchronisant atteint une valeur correspondant à un écart de marche de 28 minutes par jour.

2. Dans l'autre procédé le couple périodique est communiqué à l'oscillateur par une goupille qui périodiquement presse sur le spiral. Le mouvement alternatif de la goupille est commandé par un moteur synchrone. Pour étudier théoriquement ce dispositif de synchronisation il est nécessaire de reprendre la Théorie du Spiral en faisant intervenir les corrections apportées par le couple perturbateur provenant de la goupille. J'ai appliqué la méthode de l'*Énergie de Déformation* pour calculer les accroissements X', Y' et N' des composantes X et Y de la réaction d'encastrement et du couple d'encastrement N, sous l'influence de la réaction (X_1, Y_1) que la goupille exerce sur le spiral. Le moment résultant de cette dernière réaction par rapport à l'axe du balancier

([3]) Phénomène qui, itéré comme en I, conduirait à des divergences, tout comme la diffusion élastique dans le cas $I = 1/2$.

([*]) Séance du 6 juillet 1953.

([1]) *Ann. Écol. Norm.*, (3), 64, fasc. 4.

est désigné par N_1. Ces accroissements se calculent à partir de l'énergie de déformation W de la portion AS du spiral comprise entre le point d'encastrement extérieur A et le point de contact S de la goupille g. L'énergie W est calculée sur la forme que possède le spiral en première approximation (forces d'encastrement sur l'axe réduites à un couple). Les accroissements X′, Y′, N′ sont donnés par :

$$\frac{LR^2X'}{EI} = -\frac{\partial W}{\partial X_1}, \qquad \frac{LR^2Y'}{EI} = -\frac{\partial W}{\partial Y_1}, \qquad \frac{2LN'}{EI} = -\frac{\partial W}{\partial N_1},$$

où L est la longueur totale du spiral, I le moment d'inertie à la flexion de la lame dont le module d'Young est E et où R est le moment d'inertie du spiral par rapport à l'axe d'oscillation.

3. La quantité la plus intéressante est naturellement le moment N′ qui s'exprime également à partir des accroissements que subissent, sous l'action de la goupille g, les coordonnées du point du spiral avec lequel g est en contact. Si l'on désigne par r' l'accroissement, à partir de sa valeur en première approximation, de l'angle polaire de la tangente au point S, on a

$$N' = -\frac{EIr'}{L}.$$

Cette quantité r' introduit le glissement qui peut se produire entre g et le spiral, les calculs et la discussion deviennent alors extrêmement compliqués. Aussi j'ai d'abord envisagé le cas où l'amplitude de la goupille est nulle, on retombe alors sur la Théorie des Goupilles de Raquette dont les résultats essentiels avaient été présentés par M. Haag dans une Note déjà ancienne ([2]). J'ai donc retrouvé, en partant d'un point de vue plus général, ses résultats dont le plus important est *la possibilité de choisir le point de contact* S *sur le spiral de manière à éliminer tout glissement*. En prenant, comme point d'action de la goupille synchronisante, un tel point, le couple synchronisant est indépendant des inévitables variations du coefficient de frottement entre le spiral et la goupille, ce qui pratiquement est très avantageux, tant pour l'usure des organes en contact que pour la constance de l'amplitude et du déphasage dans le régime synchrone.

4. Dans ces conditions la *fonction perturbatrice* provenant de la goupille est

$$F = -\omega^2\left(1 - \frac{EI}{\sigma V}\right)\left[\frac{\sigma}{L}(\theta - \theta_1) + \frac{\beta A}{H}(\sin\alpha t - \sin\alpha t_1)\right]$$

où ω est la pulsation de l'oscillateur non perturbé, α celle du couple périodique, σ l'abscisse curviligne de S, V la forme adjointe à W, A l'amplitude du mouvement alternatif de la goupille, β le cosinus de l'angle formé par la normale en S au spiral et la trajectoire de g, H la projection du vecteur $\overrightarrow{GS}$

([2]) *Comptes rendus*, **190**, 1931, p. 576; J. Haag, *Théorie des Goupilles de Raquette.*

sur la tangente en S (G centre de gravité de l'arc AS), θ_1 l'élongation du balancier à l'instant t_1 où débute, pour la période considérée, le contact en S.

5. A partir de ces résultats il est possible d'étudier le régime synchronisé, mais les calculs des conditions de synchronisation et des conditions de stabilité ne sont praticables que lorsque le jeu entre la position moyenne de la goupille et le spiral à l'état naturel est nul. Les *fonctions associées* provenant du couple synchronisant sont alors données par

$$4\,X_s = \left(1 - \frac{EI}{\sigma V}\right)\left[\frac{\sigma y}{L} - \frac{\beta A}{H}\sin x\right],$$
$$4\,Y_s = \left(1 - \frac{EI}{\sigma V}\right)\frac{\beta A}{H}\cos x$$

où y représente l'amplitude du régime synchrone et x le déphasage entre l'oscillateur et le couple périodique.

On en déduit les équations de synchronisation $\Sigma X_i = 0$, $\Sigma Y_i = 0$, où les X_i et Y_i sont les fonctions associées provenant des différents couples perturbateurs, à savoir : couple synchronisant, couple moteur (échappement) ou couples résistants (frottements, entraînement du rouage).

ACOUSTIQUE. — *Jets d'eau sensibles au son.*

Note (*) de M. **Maurice Dubois**, présentée par M. Eugène Darmois.

Les jets d'eau colorée sont issus de tubes capillaires cylindriques et s'écoulent en descendant verticalement dans l'eau d'un grand bac en verre. Les tubes sont coupés de telle manière que le rapport de la longueur au carré du rayon soit constant et égal à 2 000. Dans ces conditions, on obtient des vitesses égales d'écoulement avec des pressions égales.

Le son est émis par un téléphone placé verticalement près de l'orifice du tube dans l'eau. Il est produit soit par le secteur électrique lui-même, soit par un oscillateur basse fréquence; on dispose ainsi des fréquences : 50, 100, 300, 500, 1000, dont on essaye successivement l'efficacité sur chacun des cinq jets étudiés, en faisant varier aussi largement que possible la vitesse de sortie.

En partant d'une vitesse faible, la sensibilité apparaît d'abord pour les fréquences les plus basses : 50 et aussitôt, ou peu après, 100. Nous avons noté ci-dessous les vitesses minima donnant une perturbation observable, quoique peu considérable.

Pour des vitesses plus grandes, les jets deviennent sensibles à des fréquences plus élevées : 300 ou 500. En même temps le jet devient de lui-même ébouriffé à petite distance de l'orifice; la partie lisse, sur laquelle

(*) Séance du 6 juillet 1953.

apparaît le contraste appelé sensibilité, se raccourcit et la perturbation devient de moins en moins observable. Le phénomène est à peu près disparu pour les vitesses maxima notées : la partie lisse du jet est alors réduite à 12 mm pour le plus petit jet et 25 mm pour le plus gros.

Pour les gros tubes, ces vitesses dépassent notablement la vitesse critique, qui n'impose pas d'elle-même la turbulence. Pour les jets plus fins, la turbulence, sans avoir lieu dans le tube d'adduction, apparaît très près de l'orifice, ce qui fait arrêter les observations à des vitesses égales ou même inférieures à la vitesse critique.

Diamètre (mm).	Vitesse critique.	Vitesse maxima.	Fréquences maxima.	Vitesse minima.	Fréquences actives.
2	100	165	300	30	50
1,58	127	180	500	30	50
1,24	161	220	500	35	50–100
0,9	222	230	500	40	50–100
0,74	270	250	1000	50	50–100

Les conclusions que l'on peut dégager de l'ensemble de l'étude correspondent exactement à celles établies pour les jets gazeux sensibles :

1° Les jets sont sensibles dans un large domaine de vitesse s'étendant de la vitesse critique à des valeurs quatre ou cinq fois inférieures.

2° Pour les vitesses acceptables les plus basses, il n'y a pas de limite inférieure des fréquences actives, à condition qu'on fasse porter les observations sur une longueur de jet suffisante.

3° La limite supérieure des fréquences actives croît avec la vitesse du jet, et aussi avec sa finesse. La longueur V/N des sinuosités produites par le son de fréquence N sur le jet de vitesse moyenne V est habituellement supérieure à trois fois son diamètre, et jamais notablement inférieure à cette valeur. Pour le nombre « sans dimensions » V/ND la condition $V/ND = 3$ déjà énoncée pour les gaz, limite également ici les fréquences supérieures actives et permet de trouver par calcul : diamètre, vitesse et fréquence convenables.

Il y a entre les jets sensibles gazeux et liquides plus qu'une correspondance d'apparence, une réelle identité de phénomène. D'un fluide à l'autre, la comparaison doit porter sur la viscosité cinématique comme l'avait déjà prévu Rayleigh. Celle de l'eau est 13 fois inférieure à celle de l'air, d'où, pour un même tube, une limite supérieure des fréquences actives approximativement réduite dans le même rapport.

Pour la même raison, les résultats déjà obtenus pour le butane [1] se rapprochent plus de ceux obtenus pour l'eau que de ceux obtenus pour l'air.

---

[1] M. DUBOIS, *Publ. scient. et techn. Minist. Air*, n° **249**, 1951.

SPECTROSCOPIE. — *Étude du spectre de vibration de l'oxyde azoteux au voisinage de 4 μ.* Note de MM. **Gilbert Amat**, **Pierre Barchewitz** et Mme **Marie-Louise Grenier-Besson**, présentée par M. Jean Cabannes.

Poursuivant les recherches sur le spectre d'absorption de la molécule d'oxyde azoteux N_2O [qui nous avaient précédemment permis d'observer entre 1,5 μ et 2,5 μ neuf bandes nouvelles de cette molécule ([1])], nous avons étudié la région spectrale voisine de 4 μ. L'oxyde azoteux possède à 3,90 μ (2563,5 cm^{-1}) et à 4,06 μ (2461,5 cm^{-1}) deux bandes parallèles assez intenses observées par E. K. Plyler et E. F. Barker ([2]) et interprétées respectivement au moyen des transitions $2\nu_1$ et $\nu_1+2\nu_2$ ($00^00 \to 20^00$ et $00^00 \to 12^00$). La théorie prévoit dans cette région spectrale l'existence d'une autre bande parallèle correspondant à la transition $4\nu_2$ ($00^00 \to 04^00$). Bien qu'il s'agisse d'une troisième harmonique, cette bande doit être encore passablement intense par suite de la résonance de Fermi-Dennison existant entre les niveaux 20^00, 12^00 et 04^00, tous trois du type Σ^+. Cette bande $4\nu_2$, devant se trouver du côté des grandes longueurs d'onde par rapport aux bandes $2\nu_1$ et $\nu_1+2\nu_2$, est située dans la zone d'absorption très intense du gaz carbonique atmosphérique vers 4, 2 μ (correspondant à la fondamentale ν_3 de cette molécule).

Nous avons pu observer l'enveloppe de la bande $4\nu_2$ de N_2O superposée à la structure fine de la fondamentale ν_3 du CO_2 atmosphérique, en utilisant un spectrographe à réseau (7500 traits/25,4 mm), cellule au tellurure de plomb refroidie à l'air liquide et optique de sel gemme. L'oxyde azoteux était contenu sous la pression atmosphérique dans une cuve de 100 cm de longueur. Le spectrographe avait été préalablement rempli d'oxygène pour diminuer la concentration du gaz carbonique atmosphérique.

L'étalonnage en nombres d'ondes a été effectué en utilisant les valeurs données par A. H. Nielsen et Y. T. Yao ([3]) pour les raies de vibration-rotation de la bande ν_3 du gaz carbonique. Ces valeurs ont été rapportées au vide ([4]). Nous avons pointé la lacune centrale de la bande $4\nu_2$ de l'oxyde azoteux à 2365,8 cm^{-1}. Cette valeur n'est pas en bon accord avec les valeurs (2315,7 cm^{-1} et 2343,7 cm^{-1}) que l'on peut déduire de l'une ou l'autre des deux formules théoriques proposées par G. et L. Herzberg ([5]) pour calculer les niveaux

---

([1]) M. L. Grenier-Besson, G. Amat et P. Barchewitz, *Comptes rendus*, **235**, 1952, p. 1636.

([2]) *Phys. Rev.*, **38**, 1931, p. 1827.

([3]) *Phys. Rev.*, **67**, 1945, p. 173.

([4]) A. H. Nielsen et Y. T. Yao, *Phys. Rev.*, **71**, 1947, p. 825.

([5]) G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure*, II, p. 278; G. Herzberg et L. Herzberg, *J. Chem. Phys.*, **18**, 1950, p. 1551.

d'énergie de la molécule N_2O. Ce désaccord est dû au fait que les calculs de Herzberg ne tiennent pas compte de la résonance de Fermi-Dennison due à la dégénérescence accidentelle des niveaux.

SPECTROSCOPIE. — *Sur les spectres d'absorption des alcools terpéniques aliphatiques dans l'ultraviolet de* 2000 *à* 2200 Å. Note de M. **Yves-René Naves**, présentée par M. Jean Cabannes.

On ne saurait utiliser les spectromètres photoélectriques à optique en quartz, entre 2000 et 2200 Å, qu'en tenant compte des apports de « fausse énergie ». Dans ces conditions, les alcools terpéniques aliphatiques ne présentent, entre ces longueurs d'ondes, aucune absorption sélective notable.

On sait que les bandes d'absorption principale des oléfines non conjuguées se trouvent dans la région de longueur d'onde comprise entre 1600 et 2 200 Å ([1]), que leur position et leur intensité sont déterminées par la nature et la répartition des substitutions portées par le chaînon éthylénique, l'accroissement du degré de substitution élevant la longueur d'onde ([2]). On en déduit un procédé d'analyse structurale qui, concurremment à d'autres procédés (l'oxydation dégradative, les spectroscopies Raman et I. R.), peut rendre de grands services, en particulier en chimie terpénique où la détermination des squelettes carbonés est relativement aisée. Alors que l'étude de l'absorption exige, entre 1600 et 2000 Å, l'exécution des mesures dans le vide et, jusqu'à 1800 Å, l'usage de dispositifs peu répandus tels que les spectrographes à optique en CaF_2 ou à réseau, la plupart des laboratoires ne disposent actuellement que de spectrographes à optique en quartz, travaillant au-dessus de 1800 Å, ou, plus fréquemment, de spectromètres photoélectriques, également à optique en quartz, applicables dès 2000 Å.

On a cru pouvoir édifier aisément, grâce à ce dernier type d'appareils, une systématique empirique d'analyse structurale d'où ressortirait que les maxima d'absorption des liaisons éthyléniques bi-tri- ou tétra-substituées, se présenteraient entre 2000 et 2150 Å ([3]). En fait, ainsi que plusieurs auteurs l'ont déjà avancé ([4]), il peut s'agir de fausses bandes d'absorption, résultant d'altérations du faisceau monochromatique, notamment par la diffusion, entraînant des apports dits de « fausse énergie » au détecteur, apports croissant rapidement avec la fréquence et dépendant non seulement de la qualité du solvant, mais aussi de l'appareil utilisé, de son entretien et de son usure.

([1]) Carr et Walker, *J. Chem. Phys.*, **4**, 1936, p. 751; Price et Tutte, *Proc. Roy. Soc.*, A **174**, 1940, p. 207; Platt et Klevens, *Rev. mod. phys.*, **16**, 1944, p. 182.

([2]) Habsall, *Chem. ind.*, 1951, p. 867; Bladon, Henbest et Wood, *Chem. ind.*, 1951, p. 866; *J. Chem. Soc.*, 1921, p. 2737.

([3]) Bladon, Henbest et Wood, *loc. cit.*

([4]) Saidel, Goldfarb et Kalt, *Science*, **113**, 1951, p. 683; Eglinton, Jones et Whiting, *J. Chem. Soc.*, 1932, p. 2867.

Il est indispensable, lorsqu'on emploie des spectromètres photoélectriques entre 2000 et 2150 Å, de procéder à l'évaluation de la « fausse énergie » en recourant, par exemple, aux procédés usuels en spectroscopie I. R. ([5]), et dont l'application est facilitée par l'usage des tables de Opler ([6]). Des études de l'absorption par des alcools terpéniques aliphatiques illustrent particulièrement ces propos.

Celle du citronellol et du géraniol a été étudiée récemment par Bader ([7]) qui a constaté des bandes d'absorption à 2120 Å ($\log \varepsilon = 2,98$) et à 2150 Å ($\log \varepsilon = 3,25$) respectivement, mais il ne s'agissait pas de produits purs. Celle d'une préparation de citronellol a été rapportée par Bladon, Henbest et Wood ([8]), λ max = 2040 Å ($\log \varepsilon = 2,400$), sans correction des apports de « fausse énergie ». Il est par ailleurs connu que les préparations des alcools terpéniques aliphatiques peuvent être des mélanges d'isomères à terminaison isopropénylique (forme α) ou isopropylidénique (forme β) selon leurs origines et les traitements subis et comme on le démontre, soit par l'ozonolyse, soit par spectrométrie Raman ou I. R. ([9]). Étant donné que le passage de la forme α ($CH_2 = CR_2$) à la forme β ($CHR = CR_2$) est susceptible de provoquer des modifications de l'absorption, il est indispensable de connaître les isomères présents et leurs proportions éventuelles.

Tenant compte de tous ces faits, j'ai étudié, avec l'assistance technique de Mlle A. Gasser, du β-citronellol ([9]), un mélange d'α et de β-citronellol à 35 % environ de forme α ([9]), une préparation à 90 % d'α-citronellol réalisée selon Sutherland ([10]), du β-géraniol et du β-nérol régénérés de leurs diphényluréthannes ([11]), du β-linalol isolé par son dinitro-3, 5-benzoate ([9]). Nous avons fait usage d'un spectrophotomètre Beckman, type DU, n° 1972, muni d'une résistance de charge de 10 000 mégohms ([12]), et d'un spectrophotomètre Unicam, type SP. 500, n° 9227, dans les conditions réalisées par Saidel, Goldfarb et Kalt et par Eglinton, Jones et Whiting ([4]), en utilisant de l'alcool à 96 % possédant à 2050 Å, sous 1 mm, une transmittance de 55 %, et des cuves de 1 mm et de 5 mm. *Corrections faites, j'ai constaté que les alcools étudiés n'ont pas d'absorption sélective notable entre* 2010 *et* 2200 Å.

([5]) Brattain, Rassmussen et Cravath, *J. Appl. Phys.*, **14**, 1943, p. 418; Nielsen et Smith, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, **15**, 1943, p. 609; Fry, Nusbaum et Randall, *J. Appl. Phys.*, **17**, 1946, p. 158.

([6]) *J. opt. Soc. Am.*, **40**, 1950, p. 401.

([7]) *Helv. Chim. Acta*, **34**, 1951, p. 1634.

([8]) *Loc. cit.*

([9]) Naves, *Bull. Soc. Chim.*, 1951, M, p. 506.

([10]) *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 1951, p. 2385.

([11]) Naves et Ardizio, *Comptes rendus*, **234**, 1952, p. 2433.

([12]) Saidel, Goldfarb et Kalt, *loc. cit.*

SPECTROSCOPIE. — *Mesure de l'indice du sélénium amorphe entre 5 et 15 μ.* Note de M. **Lucien Henry**, présentée par M. Jean Cabannes.

L'indice du sélénium a été déterminé dans le très proche infrarouge à 0,819 et à 1,014 μ, par Gebbie et Saker [1] par la méthode du prisme au minimum de déviation avec une précision de ± 0,005. Nous avons effectué des mesures entre 5 et 15 μ en utilisant des interférences produites par des lames minces dont l'épaisseur est déterminée de la façon suivante :

Si une lame a quelques centimètres carrés de surface et une épaisseur de quelques microns, sa masse est de quelques centigrammes et une microbalance permet de la déterminer avec une précision relative supérieure à celle avec laquelle la surface de la lame est connue. D'autre part, les positions des maxima et minima des franges d'interférence sont pointées avec une précision relative de 1/200e. Il en résulte une erreur relative de l'ordre de 1/100e sur l'indice.

On admet que la densité des lames minces de sélénium est la même que celle de la variété amorphe rouge, densité que nous avons prise égale à 4,30.

Préparation des lames. — Dans un vide de 10^{-4} mm de mercure, on évapore simultanément du sélénium sur une lame de clinquant préalablement pesée et sur une fine pellicule de collodion tendue sur un cadre (la lame de clinquant et le cadre étant disposés symétriquement au-dessus du creuset d'évaporation). L'augmentation de poids du clinquant permet d'atteindre l'épaisseur du sélénium déposé. On a vérifié que l'épaisseur était la même sur le clinquant et la pellicule de collodion en pesant également la couche de sélénium sur collodion pour quelques échantillons. D'autre part, on s'est assuré par la méthode interférentielle que la couche était homogène.

Les couches de collodion employées présentent les teintes grises de Newton à centre noir. Elles ont par conséquent des épaisseurs de l'ordre de 500 Å et ne perturbent pas les mesures : en dissolvant le collodion, les franges ne se déplacent pas.

Observation des franges. — Les franges sont observées, soit par transmission, soit par réflexion, en lumière convergente. L'ordre d'interférence étant très faible, compris entre 2 et 8, il en résulte que même un faisceau ouvert à *f*/5 donne des franges très contrastées.

Résultats numériques. — L'indice varie de 2,42 ± 0,02 à 2,38 ± 0,02 entre 5 et 15 μ pour le sélénium fraîchement préparé. Nous avons observé que les franges se déplacent notablement quand l'échantillon vieillit;

---

(1) *Proc. Phys. Soc.*, B 64, 1951, p. 360.

ce déplacement est lié à la transformation lente du sélénium amorphe rouge en sélénium gris. Il se traduit, pour des mesures faites 60 jours après la préparation des lames, par une augmentation apparente de l'indice de 0,04.

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Mesures d'intensité et de largeur de raies d'absorption dans l'infrarouge. Variation avec la pression.* Note de Mme **Josette Vincent-Geisse**, présentée par M. Jean Cabannes.

Il a été proposé dans une Note précédente [1] une formule pour représenter l'absorption d'un gaz dans l'infrarouge en fonction de la longueur absorbante. On peut en déduire plusieurs méthodes de mesures d'intensité et de largeur des raies. On discute ici la validité de ces mesures et l'on étudie la variation des grandeurs considérées avec la pression.

Nous avons vu [1] que l'absorption, au centre d'une raie, était représentée avec une bonne approximation par la formule

$$z^2 = \frac{\pi\Delta x}{2}\left[1 - e^{-\frac{2x}{\pi\Delta}}\right] \qquad \text{où} \quad z = a(1-\mathrm{T}), \tag{1}$$

a étant la largeur de la fente dans le spectre et T la transmission, $x = \alpha l$, α étant l'intensité de la raie et l la longueur absorbante; Δ est la demi-largeur de raie de Lorentz. La formule comportant deux inconnues, Δ et α, il est commode, pour mesurer α, de supposer x petit et d'effectuer un développement en série du deuxième facteur :

$$\frac{z}{l} = \alpha - \frac{1}{2}\frac{\alpha^2 l}{\pi\Delta} + \frac{5}{24}\alpha^3\frac{l^2}{(\pi\Delta)^2} - \ldots. \tag{2}$$

En se plaçant dans certaines conditions tous les termes à partir du deuxième tendent vers zéro et z/l tend vers α.

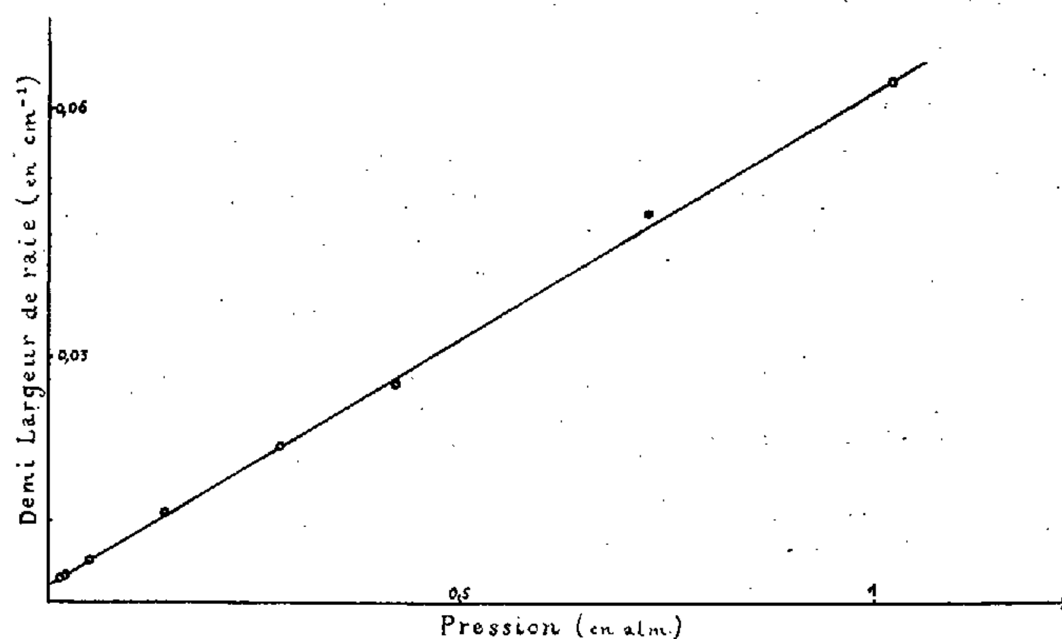
1. Étude des conditions d'extrapolation. — *a. A longueur nulle.* — Pour conduire à une bonne valeur de α, l'équation (2) doit être linéaire pour la plus petite valeur de l utilisée et par suite le troisième terme négligeable par rapport au deuxième. Le rapport de ces deux termes s'écrit $\mathrm{R} = 0{,}42(\alpha l/\pi\Delta)$. On prendra l tel que l'on ait $\mathrm{R} < 0{,}1$ par exemple. Supposons que nous opérions avec le gaz pur à la pression p. On a

$$\alpha = \mathrm{I}p \tag{3}$$

et en première approximation $\Delta = \Delta_0 p$, si p n'est pas trop petit, et $\mathrm{R} = 0{,}42(\mathrm{I}l/\pi\Delta_0)$. La valeur de l que l'on doit atteindre se trouve donc déterminée pour une raie donnée, et ne dépend pas de la pression. Or, avec la pression diminue l'absorption.

[1] *Comptes rendus*, **236**, 1953, p. 2049.

Si l'on fait décroître la pression, il arrivera un moment où l'absorption ne sera plus visible avec les longueurs absorbantes que l'on doit utiliser. Le calcul montre et l'expérience confirme que ce résultat se produit aux alentours de $p = 0,3$ atm, dans le cas de la bande fondamentale de CO. Au-dessous de cette valeur les deux conditions deviennent incompatibles. *Il est impossible de mesurer l'intensité d'une raie par extrapolation à longueur nulle, dans le cas d'un gaz pur, si la pression de ce gaz est trop petite.*



b. A pression nulle. — L'équation (2) peut s'écrire en tenant compte de (3) :

$$\frac{z}{pl} = 1 - \frac{1}{2} I^2 \frac{pl}{\pi\Delta} + \frac{5}{24} I^3 \left(\frac{pl}{\pi\Delta}\right)^2 - \ldots . \tag{4}$$

Lorsque p tend vers zéro, Λ tend vers une limite non nulle, mais très petite Δ_d. La série est donc encore convergente théoriquement; mais en pratique, nous intéressent seulement les valeurs de p pour lesquelles l'absorption quoique faible reste mesurable. On aboutit alors au résultat suivant : *en général z/pl ne tend pas vers* I *quand p tend vers zéro, et il est impossible de mesurer l'intensité d'une raie par extrapolation à pression nulle.* On peut montrer que la méthode est toutefois applicable dans le cas d'un spectrographe à très grand pouvoir dispersif en prenant une fente fine couvrant juste la raie.

c. A pression partielle nulle. — Les difficultés précédentes sont levées si l'on ajoute au gaz absorbant un gaz étranger non absorbant de manière à garder la pression totale P constante. Dans ces conditions Δ reste fixe et l'on peut extrapoler à pression partielle nulle sans aucune difficulté, à condition, comme dans *a*, que P possède une valeur assez grande. Nous avons mesuré dans ces conditions l'intensité des raies de la bande fondamentale de CO et avons trouvé que la relation (3) était bien vérifiée.

2. Mesure de Δ. — Revenons à la formule (1) et supposons x assez grand pour que le deuxième facteur soit peu différent de 1. On a alors

$$z^2 = \frac{\pi \Delta \alpha l}{2}. \tag{5}$$

Cette formule permet de calculer Δ puisque α a été mesuré par une des méthodes précédentes. Nous avons effectué le calcul dans le cas de la bande fondamentale de CO et pour différentes pressions. La figure montre le résultat obtenu : Δ est une fonction linéaire de P :

$$\Delta = 0{,}060\,P + 0{,}0020,$$

P étant exprimé en atmosphères et Δ en cm^{-1}. Pour des pressions assez grandes Δ est sensiblement proportionnel à P. Pour P petit, Δ tend vers une limite, non nulle, comprise entre 0,0020 et 0,0030 cm^{-1}, et qui concorde précisément avec celle que le calcul donne pour la demi-largeur Doppler, 0,0027 cm^{-1}.

SPECTROGRAPHIE. — *Analyse spectrographique qualitative de quelques squelettes calcaires fabriqués par les êtres vivants. Tableau de comparaison.* Note de M[lles] **Raymonde Lagrange** et **Thérèse Pobeguin**, présentée par M. Jean Cabannes.

L'analyse spectrographique d'émission permet de déceler et d'identifier certaines impuretés présentes dans les calcaires élaborés par les êtres vivants (Mg, Sr, Si, P, etc.). Il semble possible, par comparaison avec d'autres méthodes, de donner quelques indications concernant leur ordre de grandeur.

Les squelettes ou concrétions calcaires fabriqués par les êtres vivants, animaux ou végétaux, ne sont jamais chimiquement purs.

Les spectres d'arc de ces calcaires, pris entre électrodes de charbon, ont été examinés dans la région comprise entre 2 300 et 5 900 Å et nous ont permis de déceler, sur une très faible quantité de matière, les traces de certains métaux et de quelques métalloïdes (Si, P). Après avoir observé un assez grand nombre d'échantillons, nous avons comparé nos résultats d'une part à ceux obtenus par l'étude aux rayons X et aux rayons infrarouges et d'autre part à des analyses chimiques quantitatives effectuées antérieurement; cela nous a permis d'établir un tableau donnant, approximativement, les ordres de grandeur des impuretés contenues dans ces calcaires.

Les principaux corps contenus dans les calcaires étudiés se répartissent comme suit :

Mg, toujours présent;

Sr, très fréquent;

Al, fréquent, en quantités parfois appréciables;

Fe, Mn, souvent présents, mais en faible quantité;

Ti, Pb, n'ont été décelés que dans un nombre restreint d'espèces;

Sn, traces très faibles dans *Lophoseris* (Madréporaire);

Cu, traces très faibles dans les cystolithes de *Ficus*;

Ba, non décelable, sauf dans une concrétion de bois d'*Iroko* (Moracée).

		Mg	Sr	Al	Fe	Mn	Pb	Ti	P	Si	
Foramin.	Alvéoline	++	+	—	—	.	o	o	o	+?	calcite
	Millepora	++	—	.	o	o	o	o	o	?	aragonite
Coelentérés	Lophoseris	++	+	+	.	—	.	-	o	-	aragonite
	Porites	+	++	+	.	.	o	.	o	++	aragonite
	Gorgone	++	—	—	?	o	o	o	++	?	calcite
Echinod.	Echinus	++	++	.	o	.	o	o	o	-	calcite
	Vermet	+	+	—	?	.	.	o	o	?	aragonite
Mollusques	Anomya	+	+	—	.	.	.	o	o	+	calcite
	Buccin	—	+	.	.	o	o	o	o	—	aragonite
	Seiche	+	+	—	.	.	o	o	o	.	aragonite
	Maïa	++	+	?	?	o	o	o	++	o	c. amorphe + calcite
Crustacés	Homard	++	—	—	?	o	o	o	++	?	c. amorphe + calcite
	Balane	++	—	+	?	?	o	o	o	?	calcite
	Lithothamnium	+++	—	—	.	—	o	o	o	?	calcite
Algues calcaires	Coralline	++	—	—	?	—	.	o	o	?	calcite
	Halimeda	++	—	+	—	?	?	.	o	—	aragonite
	Galaxaura	++	++	—	.	.	o	o	o	—	aragonite
Moracées	Ficus (cystol.)	++	+	—	—	.	o	—	o	++	c. amorphe
	Iroko (concr.)	++	+	.	o	+	o	.	o	.	calcite
		Mg	Sr	Al	Fe	Mn	Pb	Ti	P	Si	
	Lim. sensibil.	$10^{-6}/10^{-5}$	$10^{-5}/10^{-4}$	$10^{-5}/10^{-4}$	$10^{-5}/10^{-4}$	$10^{-5}/10^{-4}$	$10^{-5}/10^{-4}$	$10^{-5}/10^{-4}$	$10^{-3}/10^{-2}$	$10^{-4}/10^{-3}$	

Signes conventionnels utilisés dans le tableau :

o, inférieur à la limite de sensibilité pour la méthode employée;
?, de l'ordre de la teneur de cet élément dans les charbons utilisés;
., traces très faibles (*voir* dans le tableau les limites de sensibilité admises, variables suivant les éléments);
—, traces (de l'ordre de 10^{-4} à 10^{-3});
+, quantités plus appréciables (de l'ordre de 10^{-3} à 10^{-2});
++, de l'ordre de 1 à 10 %;
+++, au delà de 10 %.

Il nous paraît intéressant de noter le point suivant : cherchant à obtenir *in vitro*, pour les comparer aux calcaires d'origine biologique, les différentes variétés de carbonate de calcium sous des formes aussi exemptes d'impuretés que possible, nous les avons préparées par double décomposition, à partir de chlorure ou d'acétate de calcium et de carbonate de sodium, de potassium ou d'ammonium, et nous les avons examinées par la méthode spectrographique. Nous avons constaté, d'une part, que l'entraînement des impuretés des réactifs est plus marqué dans le cas de la précipitation du carbonate de calcium sous forme colloïdale et, d'autre part, que le cation du carbonate soluble employé est présent, quel qu'il soit, dans le précipité à une teneur d'environ 10^{-3}, ce nombre ayant été précisé, pour le cation NH_4^+, par une analyse effectuée par Mlle Rouvillois. Dans ces conditions, il semble qu'on puisse tenir pour négligeable la proportion des sels doubles éventuellement formés pendant la préparation des carbonates de référence.

PHYSIQUE CORPUSCULAIRE. — *Sur l'estimation du paramètre de forme du spectre d'énergie des électrons de désintégration des mésons* μ. Note (*) de Mme **Jacqueline Jouvin**, présentée par M. Louis Leprince-Ringuet.

A l'aide d'une transformation systématique du spectre théorique de L. Michel (1) l'adaptant aux conditions expérimentales de mesure des énergies par diffusion multiple, on propose une estimation du paramètre ρ et l'on évalue sa précision.

L. Michel (1) propose la formule théorique suivante pour le spectre différentiel d'énergie des électrons de désintégration des mésons μ.

$$\gamma(u)\,du = \frac{4}{3}\left[(9-6\rho)\,u^2-(9-8\rho)\,u^3\right]du$$

où $u=\varepsilon/w$ est le rapport de l'énergie d'une particule à l'énergie limite; ρ le paramètre à estimer.

L'équation ($\mathcal{L}$) du maximum de vraisemblance peut être résolue par approximations successives. D'autre part, on peut appliquer l'estimation par les moments (Bramson et al) (2). Soit m_k le moment d'ordre K et $\sigma_0^2(\hat{\rho})$ la variance sur l'estimation de ρ à partir de ce moment :

$$m_k = l(k)(9+2k\rho) \qquad \text{et} \qquad \sigma_0^2(\rho)=\frac{1}{n}\left[-\rho^2+[a(k)-9]\left(\frac{\rho}{k}+\frac{9}{4k^2}\right)\right]$$

Donc : 1° suivant ρ l'ordre du meilleur moment est variable; 2° pour toute

(*) Séance du 6 juillet 1953.

(1) *Nature*, **163**, 1949, p. 959; *Proc. Phys. Soc.*, **63**, 1950, p. 514.

(2) Bramson, Seifert and Havens, *Phys. Rev.*, **88**, 1952, p. 304-308.

valeur de $\rho < 0{,}6$, il existe un moment approchant la variance minimum, son ordre croît quand ρ décroît.

Mais les mesures d'énergie par mesure de la diffusion multiple des électrons dans les plaques photographiques sont entachées d'erreurs qui souvent dépassent 10 à 15 %. Alors l'ordre élevé du « meilleur moment », et *a fortiori* le calcul de la solution de $(\mathcal{L})$ donnent un grand poids aux plus hautes énergies, et l'estimation de ρ par ces méthodes n'a plus grand sens. Il faut tenir compte d'une distorsion du spectre théorique due à ces erreurs. Les mesures de diffusions multiples couramment utilisées conduisent à la somme de N quantités, laquelle suit approximativement une loi de χ^2 à t degrés de liberté. Admettant cette distribution, O'Ceallaigh (³) a calculé la distribution de probabilité conditionnelle de l'énergie apparente E des particules d'énergie vraie ε

$$P_\varepsilon(E)\,dE = \frac{2\left(\frac{N}{2}\right)^{\frac{t}{2}}}{\Gamma\left(\frac{t}{2}\right)}\varepsilon^{-1}\left(\frac{\varepsilon}{E}\right)^{t+1}e^{-\frac{N}{2}\frac{\varepsilon^2}{E^2}}\,dE$$

et le spectre différentiel $g(s)\,ds$ des énergies apparentes dans la théorie de Michel [en posant $s = E/W$ et $I(u, p) =$ fonction Γ incomplète selon la notation de K. Pearson].

$$g(s)\,ds = \left\{\begin{array}{l} \frac{4}{3}(9-6\rho)\left(\frac{N}{2}\right)^{-\frac{2}{2}}s^2\,\frac{\Gamma\left(\frac{t+3}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{t}{2}\right)}\,I\left[\frac{\frac{N}{2}s^{-2}}{\sqrt{\frac{t+3}{2}}},\ \frac{t+1}{2}\right] \\ -\frac{4}{3}(9-8\rho)\left(\frac{N}{2}\right)^{-2}s^3\,\frac{\Gamma\left(\frac{t+4}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{t}{2}\right)}\,I\left[\frac{\frac{N}{2}s^{-2}}{\sqrt{\frac{t+4}{2}}},\ \frac{t+2}{2}\right]\end{array}\right\}ds$$

Les deux termes de la distribution théorique de Michel sont ainsi affectés de facteurs correctifs qui sont pratiquement nuls jusqu'à $s = 0{,}7$ (t est très peu plus petit que N) et qui provoquent un étalement du spectre expérimental vers les hautes énergies.

Les calculs de la solution de l'équation du maximum de vraisemblance sont très longs. Mais les moments du spectre « expérimental » sont liés simplement à ceux du spectre « théorique ».

Soient M_k et $\sigma^2(\rho)$ les moments d'ordre k et la variance sur l'estimation de ρ par ces moments, du spectre expérimental, on trouve :

$$M_k = L(k)(9 + 2kl) \qquad \text{où} \qquad L(k) = l(k)\left(\frac{N}{2}\right)^{\frac{k}{2}}\frac{\Gamma\left(\frac{t-k}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{t}{2}\right)}$$

(³) Communication privée.

et

$$\sigma^2(\rho^1) = \frac{1}{n}\left[-\rho^2 + (A(k) - 9)\left(\frac{\rho}{k} + \frac{9}{4k^2}\right)\right] \quad \text{où} \quad A(k) = a(k)\frac{\Gamma\left(\frac{t}{2}\right)\Gamma\left(\frac{t}{2} - k\right)}{\Gamma\left(\frac{t-k}{2}\right)}.$$

On est ainsi amené aux conclusions suivantes :

1° Les résultats obtenus (ordres successifs des meilleurs moments, variation de leur précision), ont la même allure que dans le cas théorique.

2° Les facteurs correctifs voisins de 1 ont pour effet de baisser l'ordre du meilleur moment correspondant à chaque valeur de ρ, d'un nombre d'autant plus grand que ρ est petit [ce qui résulte de la forme de ($\mathcal{L}$)].

3° La dispersion statistique sur chaque énergie mesurée par diffusion multiple peut atteindre 30 %. On voit malgré cela que la perte d'information sur ρ introduite par cette dispersion est faible. Cela vient de la régularité du processus d'estimation utilisé.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Sur le phénomène de tripartition à troisième fragment de court parcours.* Note (*) de MM. **Hubert de Laboulaye**, **Christophe Tzara** et Mme **Janine Olkowsky**, présentée par M. Louis Leprince-Ringuet.

On admet généralement deux modes distincts de tripartition des noyaux fissiles. D'une part on observe l'émission d'une troisième particule légère de long parcours (particule α de 20 cm environ de parcours dans l'air à 15° C/76 cm de Hg, fréquence 1/400 fissions); d'autre part les auteurs [1], [2], [3], et [4] signalent l'émission d'une troisième particule, également légère, mais de court parcours (masse de 4 à 13, moins de 1 cm d'air, fréquence 1/80 fissions). L'existence de ce dernier phénomène a été mise en doute par Marshall [5]; très récemment Demers [6] a conclu dans le même sens. La présente étude concerne ce second mode de tripartition.

Nous avons employé la technique de la chambre de Wilson à autocommande interne [7] et [8]. Cette méthode présente l'avantage d'un très haut rendement en photographies utiles. De plus, comme nous l'avons

---

(*) Séance du 6 juillet 1953.

(1) Tsien San-Tsiang, Ho Zah-Wei, R. Chastel et L. Vigneron, *J. Phys. Rad.*, **9**, n° 6, p. 165.

(2) J. M. Cassels, J. Dainty, N. Feather et L. L. Green, *Proc. Roy. Soc.*, **191**, (A), p. 428.

(3) L. L. Green et D. L. Livesey, *Phil. Trans. Roy. Soc.*, **241**, (A), p. 323.

(4) K. W. Allen et J. T. Dewan, *Phys. Rev.*, **82**, p. 527.

(5) *Phys. Rev.*, **75**, p. 1339.

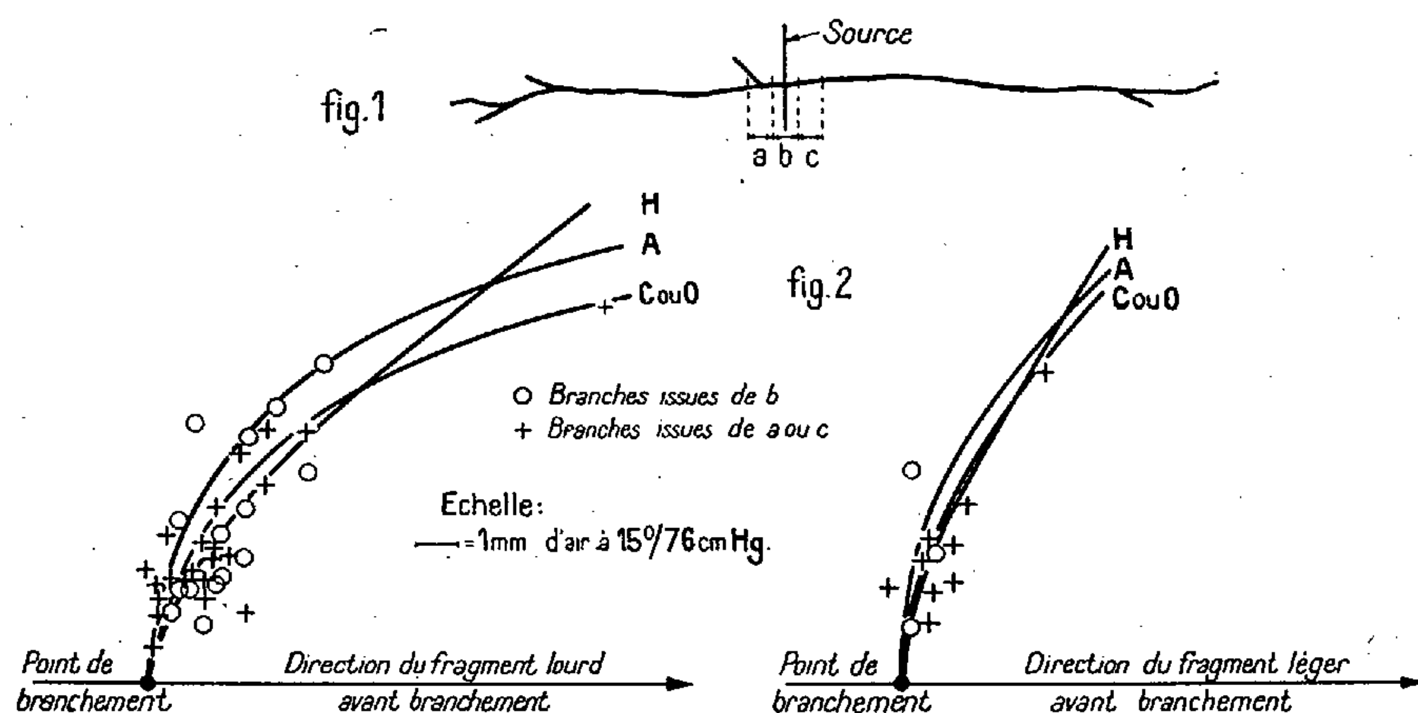
(6) *Canad. J. Phys.*, **31**, n° 1, p. 78.

(7) M. J. Cohen, *Rev. Sc. Instr.*, **22**, p. 966.

(8) H. de Laboulaye, C. Tzara et J. Studinovski, *J. Phys. Rad.*, **13**, n° 6, 1952, p. 359.

montré ([8]), elle définit la « date » d'un événement à 10^{-4} s près. La chambre est remplie d'un mélange à 30 cm de Hg d'argon et d'alcool isoamylique. La source d'uranium naturel de 10 μg/cm² a été obtenue par évaporation sous vide et dépôt sur un support de formvar de 20 μg/cm².

Le premier travail consiste à distinguer les fragments de tripartition des noyaux ambiants projetés par les fragments de fission au voisinage de l'origine. Le lieu de la fission n'étant connu qu'avec une précision limitée, nous définissons le long des trajectoires des segments dont les uns contiennent certainement le point de fission, les autres certainement pas. Les branches issues de ces derniers ne peuvent être que des chocs, celles issues des premiers sont soit des chocs, soit des fragments de tripartition. Nous comparons les caractéristiques des branches issues des segments des deux types. L'existence des tripartitions à court parcours doit se manifester lors de cette comparaison. Nous avons choisi trois segments égaux adjacents assez petits pour que la fréquence des chocs y soit inférieure à la fréquence de tripartition à court parcours communément admise : le segment *b* est centré sur la source, les deux autres sont de part et d'autre, *a* sur le fragment court, *c* sur le fragment long (*fig.* 1).



Nous comparons : 1° le nombre de branches N_a, N_b, N_c plus longues que 0,2 cm d'air normal issues des segments *a*, *b*, *c*; 2° leur distribution de parcours; 3° leur corrélation parcours-angle d'émission. Nous éliminons de la statistique les tripartitions à troisième fragment de long parcours.

1° *Fréquence*. — Si l'on admet que la probabilité de choc varie peu le long des trajectoires des fragments près de leur origine ([9]) et ([10]), parmi les

([9]) K. J. Broström et T. Lauritsen, *Det. Kgl. Danske Videns. Selskab.* (*Mat. Fys. Med.*, 18, n° 4).

([10]) *Det. Kgl. Dunske Videns. Selskab.* (*Mat. Fys. Med.*, 18, n° 8).

branches issues du segment b on doit compter un nombre de reculs sensiblement égal à $(N_a + N_b)/2$.

Sur $N = 2\,961$ fissions nous trouvons $N_a = 31$, $N_b = 24$, $N_c = 11$, La fréquence des tripartitions à court parcours est donc environ :

$$\frac{1}{N}\left(N_b - \frac{N_a + N_c}{2}\right) = 1 \pm 3 \quad \text{sur } 1\,000 \text{ fissions.}$$

Nota. — Le nombre $N_a + N_c$ trouvé concorde avec un résultat expérimental similaire de Bøggild [9] et la valeur N_a/N_c avec celle donnée par une formule théorique de Bohr [10].

2° *Parcours.* — La distribution des parcours des branches issues de a et c est semblable à celle des branches issues de b.

3° *Angles d'émission.* — Des lois des chocs élastiques et des courbes parcours-énergie on déduit les lieux géométriques des extrémités des reculs des noyaux H, C, O, A. Les courbes tracées (*fig.* 2) correspondent aux chocs par des fragments lourds et légers de vitesses initiales et masses les plus probables. Elles se rassemblent en deux faisceaux assez étroits. Si nous reportons sur ce graphique les extrémités de toutes les branches observées, nous constatons que les points expérimentaux se groupent autour de ces faisceaux. La dispersion est la même pour a et c que pour b.

Les trois observations ci-dessus montrent de façon concordante que les trajectoires courtes issues de l'origine de la fission peuvent être considérées comme dues à des atomes projetés et que le phénomène de tripartition à troisième fragment de court parcours, à supposer qu'il existe, a une probabilité au moins dix fois plus faible que celle indiquée dans la bibliographie.

RADIOACTIVITÉ. — *Étude sur le* ^{65}Zn *au compteur proportionnel.*

Note (*) de M. **Paul Avignon**, présentée par M. Frédéric Joliot.

Le ^{65}Zn a déjà fait l'objet de nombreuses études par des méthodes variées. Le schéma de désintégration (*fig.* 1) étant, semble-t-il, fixé, l'effort porte sur le caractère de la transition entre états fondamentaux, soit par le rapport capture K/émission β^+, soit par la forme du spectre β^+.

J. Townsend [1] a obtenu au compteur proportionnel en travaillant avec une source sous forme gazeuse, une valeur du rapport capture K/β^+ qui s'écarte notablement de la moyenne des mesures récentes effectuées par d'autres méthodes.

Nous avons repris ce travail un peu différemment :

(*) Séance du 6 juillet 1953.

(1) *Thèse*, Washington.

Dispositif expérimental. — La source est placée sur un film de polyvynil d'épaisseur voisine de 1 mg/cm² au bout d'une sonde à l'intérieur du compteur. Cette sonde est portée au potentiel nécessaire pour ne pas perturber le fonctionnement du compteur. Un champ magnétique coaxial au compteur et d'environ 2 000 gauss enroule les électrons dans le volume utile du compteur.

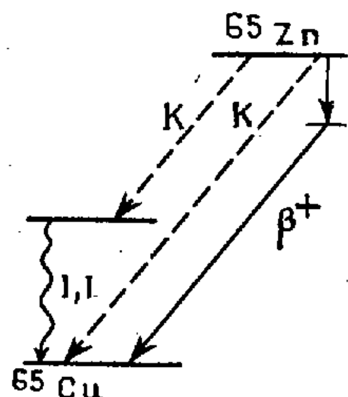


Fig. 1.

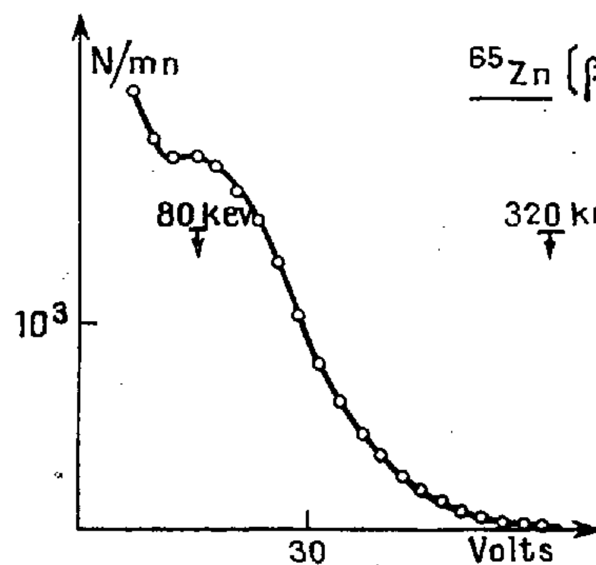


Fig. 2.

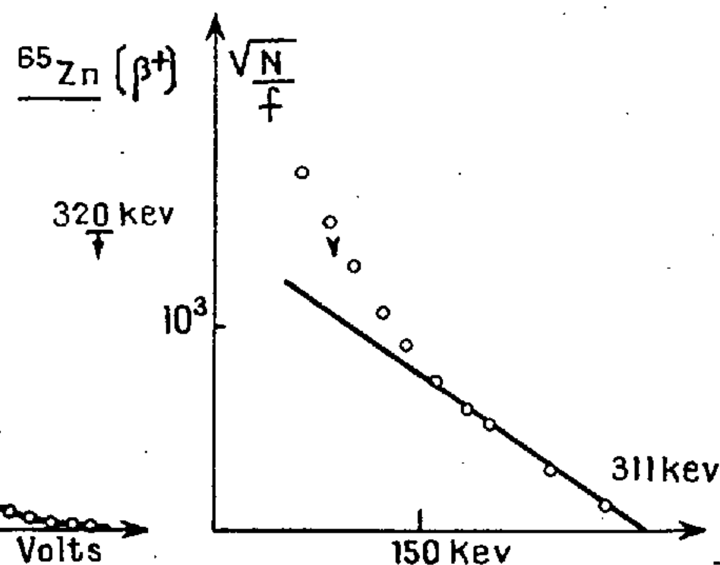


Fig. 3.

Le gaz de remplissage est soit l'Argon, soit le Xénon à des pressions variables. L'efficacité du compteur pour le rayonnement K du cuivre est 100 % avec un remplissage de Xe à la pression atmosphérique.

On utilise un amplificateur de 10 Mc que nous avons réalisé d'après un schéma communiqué par le Professeur Baldinger de Bâle et un analyseur d'impulsions du C. E. A.

Mesures. — D'une part on analyse le spectre β^+ en énergie (Fig. 2 et 3). On trouve une limite supérieure de 311 keV $\pm$ 10, qui est en bon accord avec les valeurs obtenues au spectrographe : par exemple, T. Yuasa [2] donne 320 keV$\pm$5 et M. Sakaï et P. Hubert [3] 327 keV $\pm$ 3. Au-dessous de 150 keV, les électrons sont plus abondants que pour un spectre permis.

D'autre part, on mesure l'intensité des photons X émis par la source, en variant la nature du gaz de remplissage et la pression. Nous avons préféré ne pas passer directement par les électrons Auger, car le dispositif de sonde risque de perturber les électrons d'énergie inférieure à 10 keV émis par la source elle-même.

Nous avons pris pour rendement de fluorescence la valeur 42 %. On obtient finalement pour le rapport capture K(totale)/émission β^+ la valeur 32,5.

En prenant 54 % pour fraction de capture aboutissant à l'état fondamental du ^{65}Cu, le rapport capture K/β^+ qu'on en déduit pour la transition entre états fondamentaux est 17,5 $\pm$ 2, la théorie [4] prévoyant $\sim$18 pour une transition $\Delta l = 2$, $\Delta J = 1$.

(2) *Physica*, **18**, n° **12**, 1267.
(3) *Comptes rendus*, **236**, 1951, p. 1249.
(4) R. Bouchez, *Physica*, **18**, n° **12**, p. 1188.

Cette valeur expérimentale est inférieure à celle obtenue par N. Perrin ([5]) et dans une moindre mesure celle de Sakaï et Hubert ([3]) mais se recouvre avec celles de T. Yuasa ([2]), J.-K. Major ([6]), L. R. Zumwalt ([7]) notamment.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Oxydation du sulfate ferreux en solution sulfurique par le rayonnement du radon et du dépôt actif.* Note (*) de M. **Marc Lefort**, présentée par M. Frédéric Joliot.

L'oxydation du sulfate ferreux en solution sulfurique 0,8 N par les rayons X et γ est certainement l'une des réactions radiochimiques les plus étudiées et plusieurs dizaines de publications existent à ce sujet. Par contre, l'action des rayons α sur ce système a donné lieu à beaucoup moins de recherches. C. Nurnberger ([1]) a utilisé les rayons α du radon mais les résultats qu'il indique ne semblent pas très clairs. N. Miller et J. Wilkinson ([2]) ont récemment étendu aux rayons α du polonium, la soigneuse étude qu'ils avaient faite avec les rayons X et γ en vue d'une dosimétrie chimique. Les travaux de M. Haïssinsky et Mme Anta ([3]) confirment leurs résultats. Nous avons fait un certain nombre d'expériences avec le radon et son dépôt actif dissous dans les solutions selon une technique utilisée déjà pour l'eau pure et différentes solutions ([4]). La contribution des rayons $\beta + \gamma$ du dépôt actif, bien que faible du point de vue énergie absorbée (environ 8 à 10 %) n'est pas négligeable du tout pour l'oxydation du fer ferreux, étant donné le rendement très élevé de celle-ci. [G varie en présence d'air entre 15,5 et 20,7 mol oxydées par 100 eV absorbés selon les auteurs ([2])].

Les résultats que nous allons indiquer sont dus à l'absorption totale des rayons α et β et partielle des rayons γ. Il en résulte une densité d'ionisation probablement légèrement plus uniformément répartie que celle obtenue par exemple avec les rayonnements α du polonium. Les résultats des expériences peuvent se résumer ainsi :

L'oxydation du sulfate ferreux peut se faire jusqu'à disparition complète du fer de valence II et la courbe de formation de sel ferrique en fonction de la dose est une droite. Le rendement, indépendant de la concentration en fer entre 10^{-4} et 10^{-2} M, est égal à $G = 7,5$ pour les solutions saturées d'air.

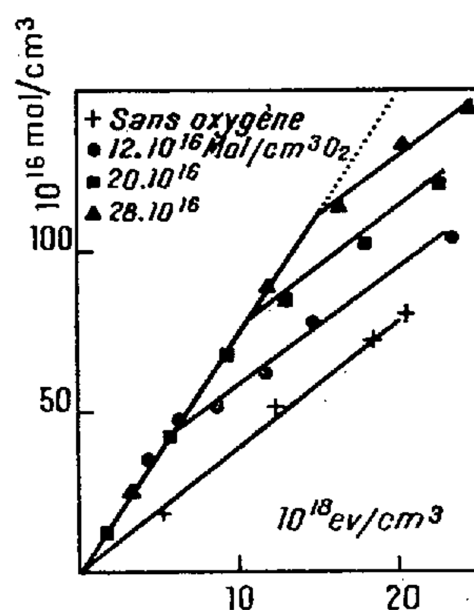
([5]) *J. Phys. Rad.*, **14**, 4, p. 273.
([6]) *Thèse*, Paris 1951.
([7]) *Plutonium Proj. Rep.*, n° **432**, 1947; p. 54.

(*) Séance du 6 juillet 1953.
([1]) *J. Phys. Chem.*, **38**, 1934, p. 47.
([2]) *Disc. Far. Soc.*, n° **12**, 1952, p. 56 et 110.
([3]) *Comptes rendus*, **236**, 1953, p. 1161.
([4]) M. Lefort, *J. Chim. Phys.*, **47**, 1950, p. 635.

Aucune réduction de sulfate ferrique n'a pu être observée, mais on a formation d'eau oxygénée avec un rendement plus fort que dans l'eau pure ($G = 1,6$ au lieu de 0,9). Par contre, si l'on complexe le fer à l'état d'orthophénantroline ferrique, on observe une réduction par les rayons α avec un rendement d'ailleurs beaucoup plus faible que dans le cas des rayons γ : $G_\alpha = 0,95$ au lieu de $G_\gamma = 10$ ([5]).

En absence d'air, le rendement de l'oxydation est différent de celui obtenu en présence d'air. $G = 4,0$. Le rapport $G_{air}/G_{sans\ air} = 7,5/4,0 = 1,9$ est inférieur à celui obtenu pour les rayons X [2,7 d'après C. B. Amphlett ([6])], mais reste cependant supérieur à l'unité.

Ces résultats semblent en accord avec ceux cités précédemment ([2]), ([3]), sur les rayons α du polonium si l'on tient compte du rayonnement $\beta + \gamma$ absorbé par la solution. En prenant $G_{\beta\ air} = 20,6$ et $G_{sans\ air} = 8,0$ ([7]) on trouve que la part d'oxydation due aux seuls rayons α se ferait avec un rendement $G_\alpha = 6,2$ en présence d'air et $G_\alpha = 3,7$ en absence d'air.



L'effet de l'oxygène a été étudié de façon plus détaillée en mesurant les quantités d'oxygène dissoutes dans les solutions avant l'irradiation en ampoules fermées. On a ainsi opéré avec des concentrations en oxygène correspondant soit à un dégazage partiel, soit à la quantité habituellement dissoute à l'air, soit à un excès d'oxygène. Les trois valeurs mesurées sont indiquées sur la figure. Les courbes sont analogues à celles mentionnées pour les rayons X ([8]) : l'oxydation se poursuit avec un G de 7,5 jusqu'à un point anguleux correspondant à l'épuisement de l'oxygène, la nouvelle pente devenant $G = 4,0$. Cependant la dose nécessaire pour observer ce phénomène est plus faible que celle à laquelle on devrait s'attendre en admettant le mécanisme généralement

---

([5]) J. Pucheault et M. Lefort, *J. Chim. Phys.*, 50, 1953, p. 196.

([6]) *Disc. Far. Soc.*, n° 12, 1952, p. 144.

([7]) N. Miller, *J. Chem. Phys.*, 18, 1950, p. 87.

([8]) N. A. Shishacow, *Phil. Mag.*, 14, 1932, p. 198.

invoqué pour l'explication du rapport $G_{air}/G_{sans\ air}$ dans le cas des rayons X et γ.

En effet les réactions $H + O_2 \rightarrow HO_2$ et $HO_2 + Fe^{++} \rightarrow HO_2^- + Fe^{+++}$, $HO_2^- + H^+ \rightarrow H_2O_2$, $H_2O_2 + Fe^{++} \rightarrow Fe^{+++} + OH^- + OH$ montrent que chaque molécule d'oxygène utilisée oxyderait 3 équivalents de fer en plus de l'oxydation en absence d'air. Or, en faisant le calcul pour les trois concentrations d'oxygène utilisées, on trouve qu'une molécule d'oxygène conduit à l'oxydation supplémentaire de $1{,}9\,Fe^{++}$.

Il faut donc supposer que les réactions précédentes ne sont pas totales ou sont partiellement compensées par des réductions inverses. Il semble que ce soit la première fois où l'on observe une différence entre les effets des rayons α selon que les solutions sont ou non désaérées : on admettait en général que la forte part de recombinaison et de combinaison des radicaux conduisait principalement à H_2O_2 et à H_2 que l'on soit ou non en présence d'air (9). Les effets observés sur les corps dissous seraient alors dus surtout à cette eau oxygénée. Cependant ces expériences montrent que dans le cas de l'oxydation de sulfate ferreux la possibilité d'initier une réaction en chaîne en présence d'oxygène rend l'effet des radicaux non combinés non négligeable par rapport à l'action de l'eau oxygénée.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Détermination de la composition stœchiométrique d'un corps au moyen de son diagramme* X *de poudre. Application à un nouveau phosphate de silice.* Note de MM. **André Boullé** et **Robert Jary**, transmise par M. Pierre Jolibois.

Hautefeuille a décrit des composés provenant de l'action de l'acide phosphorique sur la silice à diverses températures; il se dissout environ 5 % de silice, puis la solution se trouble et un phosphate de silice précipite; son analyse (après séparation de l'excès d'acide et lavage à l'alcool) conduit à la formule $P_2O_5 . SiO_2$ (1).

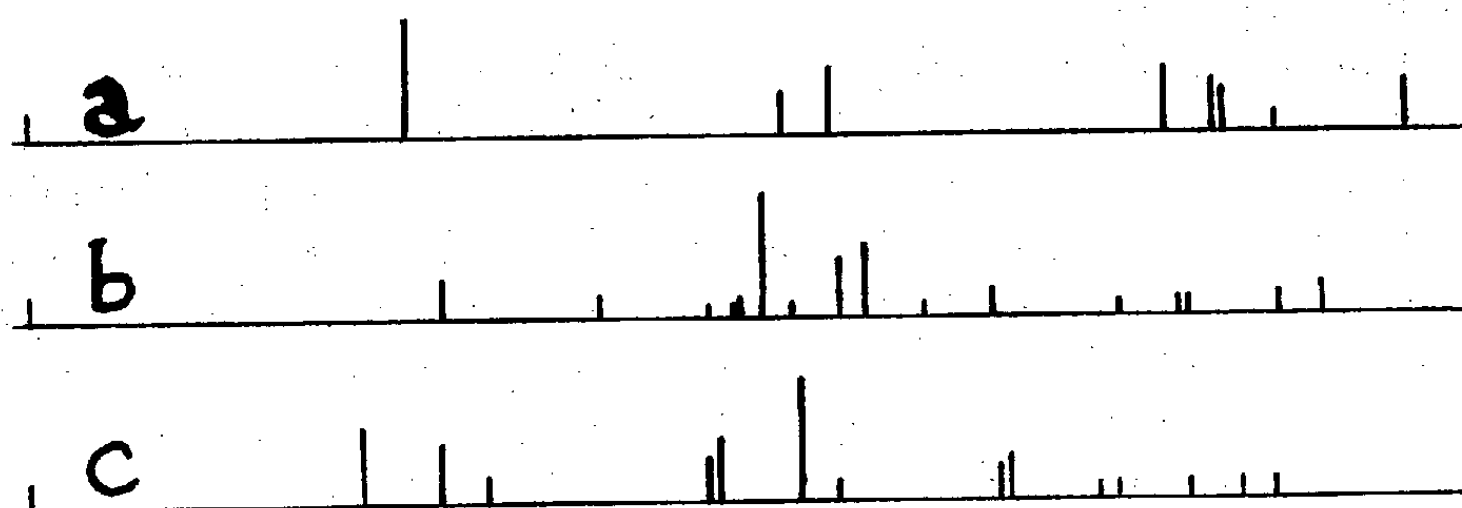
Nous avons refait ces expériences; les produits obtenus, très bien cristallisés, ont une composition voisine de $P_2O_5 . SiO_2$. Leurs spectres X révèlent que l'on est en présence de mélanges, variant d'ailleurs en fonction de la température et de la durée de chauffe de l'acide. C'est pourquoi nous avons entrepris une étude systématique des corps préparés à partir de mélanges de solutions de silice colloïdale et d'acide phosphorique dans des proportions variables allant de $P_2O_5/SiO_2 = 0{,}25$ à $P_2O_5/SiO_2 = 2{,}15$. Après évaporation de ces mélanges et séchage à 110° dans des capsules de platine, on obtient des produits

---

(9) D. E. Lea, *Brit. J. Radiology*, 1947, sup. n° 1, p. 59; M. Lefort, *J. Chim. phys.*, 47, 1950, p. 786.

(1) Hautefeuille, *Comptes rendus*, 96, 1883, p. 1052 et 99, 1884, p. 789.

gélatineux et hygroscopiques (surtout s'ils sont riches en acide); maintenus à cette température, tous les produits ont un spectre X qui présente, en plus d'un halo montrant l'existence d'une partie amorphe, un certain nombre de raies. Un séchage prolongé à 200° n'altère pas leur composition et donne des poudres en général anhydres; leurs spectres X sont dépourvus de halo et les raies, plus fines, indiquent la présence d'une substance plus homogène et bien cristallisée.



Schémas des spectres X obtenus et valeurs des distances interréticulaires (en Å).

a. 7,12 3,61 3,39 2,41 2,31 2,29 2,20 2,00
b. 6,52 4,74 3,99 3,86 3,82 3,80 3,70 3,56 3,35 3,25 3,04 2,83 2,50 2,39 2,37 2,20 2,13
c. 8,08 6,52 5,86 3,99 3,91 3,52 3,35 2,80 2,77 2,55 2,51 2,36 2,26 2,20

1° Si l'on part de solutions initiales où $P_2O_5/SiO_2 > 1$, les corps séchés à 110° sont caractérisés par le spectre (*a*) mais se transforment après chauffage à 180°; le nouveau spectre (*b*) ne change plus lorsqu'on augmente la température.

L'analyse thermogravimétrique montre toujours vers 600° une perte de P_2O_5 qui correspond au passage à la composition $P_2O_5/SiO_2 = 1$, vérifiée par analyse. Si le chauffage est effectué sous vide, la perte a lieu dès 300°; une nouvelle perte ne s'observe plus ensuite qu'au-dessus de 800°. Le composé correspondant à $P_2O_5/SiO_2 = 1$ est donc retrouvé et, de plus, un changement de structure à basse température est mis en évidence.

2° Dans le domaine où $P_2O_5/SiO_2 < 1$ on n'observe à toute température qu'une seule structure aux rayons X (spectre *c*), différente de celles correspondant à $P_2O_5/SiO_2 = 1$.

L'analyse chimique ne permet pas de déterminer les composés formés. En effet, l'attaque de la silice par l'acide phosphorique peut n'être pas complète et, dans ce cas, il n'est pas possible de séparer la fraction combinée en raison de la facile hydrolyse des produits obtenus.

Pour fixer le rapport P_2O_5/SiO_2 correspondant au nouveau phosphate de silice, nous avons utilisé une méthode d'analyse stœchiométrique fondée sur l'emploi des diagrammes X de poudres réalisés avec un étalon interne. Les produits étudiés sont préparés à partir de douze mélanges d'acide phosphorique et de silice colloïdale de compositions comprises entre $P_2O_5/SiO_2 = 0,25$ et $P_2O_5/SiO_2 = 1$. Après évaporation et séchage à 200°, les poudres obtenues

sont portées brusquement à 900°, puis maintenues à cette température pendant 1 h; de cette façon, la composition initiale ne varie sensiblement pas et l'on peut espérer une formation plus complète du composé éventuel; le spectre X est d'ailleurs beaucoup plus net. La méthode a été appliquée en employant comme étalon interne la magnésie calcinée à haute température que l'on mélange à raison de 20 % avec le produit étudié, après tamisage de chacun d'eux. Les spectres X sont réalisés avec un monochromateur séparant la raie Kα du cuivre, puis dépouillés à l'aide d'un microphotomètre enregistreur; l'intensité de chacune des raies est rapportée à celle des raies de la magnésie. Dans ces conditions, on observe un maximum de l'intensité relative des raies pour le rapport $P_2O_5/SiO_2 = 0,66$ caractérisant un nouveau phosphate de silice dont le spectre X(*c*) est indiqué ci-dessus.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Application de la méthode des variations continues à l'étude d'un complexe cobalt-histidine* (1). Note de Mlle **Jeanne Brigando**, transmise par M. Paul Pascal.

Mise en évidence par la méthode des variations continues, une fois l'équilibre établi, d'un complexe cobalt-4 histidines. Si les déterminations sont faites aussitôt après la préparation des mélanges, la composition maximum est différente.

Comme suite à un travail précédent (2), j'ai étudié par la méthode des variations continues appliquée à l'absorption (3) l'action de l'histidine sur le chlorure cobalteux. La couleur des mélanges indique déjà un effet immédiat qui se modifie en fonction du temps et de la dilution. Pour des solutions équimoléculaires $C_M = 1/50$, l'équilibre est atteint au bout de cinq jours. Après ce temps, la composition maximum et la densité optique ne varient plus. Le mélange maximum correspond à 80 % d'histidine soit : cobalt — 4 histidines. L'action est pratiquement totale, tout le cobalt se trouve associé en complexe avec l'histidine, la réaction du cobalt au sulfocyanate d'ammonium en présence d'alcool amylique est négative. Ce composé est très stable, le cobalt n'est pas précipité par l'hydroxyde de sodium même en opérant à 100°.

Ce dérivé est vraisemblablement un sel cobaltique. Aucune précaution n'a été prise pour éviter l'oxydation du milieu. En présence d'eau oxygénée, la réaction paraît plus compliquée, il se forme un mélange de complexes, mais on retrouve, entre autres, la même composition maximum à 80 % d'histidine.

---

(1) Travail effectué avec la collaboration technique de Mme M. Morel.

(2) J. Brigando, *Comptes rendus*, **235**, 1952, p. 370.

(3) P. Job, *Ann. Chim.*, 9, 1927, p. 114-203.

En résumé, le sel formé serait Co_{III} — 4 histidines.

Immédiatement après la préparation et pour des temps variant de 30 mn à 3 h, la composition maximum a une autre valeur. Elle correspond à 85 % d'histidine ($C_M = 1/50$).

L'étude des spectres d'absorption de plusieurs solutions renfermant 6 et 4 mol d'histidine par atome de cobalt en fonction du temps confirme cette évolution. Les courbes $E = f(\lambda)$ de la densité optique en fonction de λ déterminées, d'une part, aussitôt après la préparation des mélanges et, d'autre part, une fois l'équilibre établi sont tout à fait différentes. A l'équilibre le mélange maximum cobalt — 4 histidines suit la loi de Beer lorsque l'on fait varier les concentrations. Le spectre d'absorption est caractérisé par une bande d'absorption dont le maximum est situé vers 5 000 Å et le minimum assez aplati aux environs de 4 340 Å.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude physicochimique d'un complexe de l'ion argent et de l'histidine en milieu neutre.* Note de M[me] **Suzanne Valladas-Dubois**, présentée par M. Paul Pascal.

La méthode des variations continues et la méthode de la fonction de formation concordent pour mettre en évidence le cation complexe $|(AH)_2Ag|^+$ de stabilité voisine de 10^{-7}, formé entre l'histidine (AH) et l'ion argent en milieu neutre.

L'histidine $C_6H_9O_2N_3$ qui possède trois groupements fonctionnels : CO_2H, NH_2 et imidazole, forme avec les métaux lourds des complexes qui ont été isolés ou identifiés en solution. Cet aminoacide peut, suivant le pH, exister sous quatre formes différentes : HAH_2^{++}, HAH^+, AH et A^- (A^- représentant l'anion histidine), les complexes qu'il engendre dépendent donc de sa forme ionique.

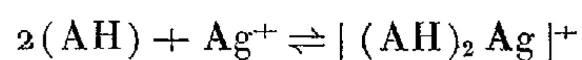
J'ai abordé les combinaisons de l'histidine et de l'ion argent, les mesures ont été effectuées de pH 5,5 à 7 afin que, dans les solutions, la forme AH de l'histidine prédomine par rapport à la forme A^-. J'ai d'abord utilisé la méthode des variations continues (1) appliquée à l'absorption lumineuse ; pour corroborer ces résultats j'ai eu recours à la méthode de la fonction de formation (2), appliquée aux mesures de pH.

Méthode des variations continues. — L'étude a d'abord été faite sur des solutions équimoléculaires de NO_3Ag et d'histidine. J'ai opéré à des concentrations s'échelonnant de 10^{-1} M à 10^{-3} M soit 5.10^{-2} M, 2.10^{-2} M, 10^{-2} M, 5.10^{-3} M, $2,5.10^{-3}$ M. On trace la courbe donnant l'absorption en fonction de la compo-

(1) P. Job, *Ann. Chim.*, 9, 1928, p. 113.

(2) J. Bjerrum, *Metal Ammine Formation in aqueous solution*, Haase et Son, Copenhague, 1941.

sition du mélange pour différentes longueurs d'onde, puis la courbe des écarts avec la loi d'additivité qui présente dans tous les cas un maximum net pour 66 % d'histidine. On peut supposer la formation d'un seul complexe absorbant correspondant à deux molécules d'histidine pour une de NO_3Ag. L'étude des solutions non équimoléculaires permet de calculer la stabilité du complexe formé. En supposant une réaction d'addition,



$$2(AH) + Ag^+ \rightleftharpoons |(AH)_2Ag|^+$$

K, constante d'équilibre du complexe, est donnée par la relation :

$$K = \frac{\Gamma^2[(2p+1)x-1]^3}{(p-1)^2(1-3x)}$$

L'expérience donne les valeurs suivantes qui sont concordantes :

Concentration en histidine Γ.	Concentration en NO_3Ag Γ'.	$p = \frac{\Gamma'}{\Gamma}$.	Composition maximum x.	K.
10^{-1}	10^{-2}	0,1	0,82	$0,35.10^{-7}$
$2,5.10^{-2}$	5.10^{-3}	0,2	0,68	$0,97.10^{-7}$
5.10^{-2}	10^{-2}	0,2	0,695	$0,71.10^{-7}$

Le complexe $|(AH)_2Ag|^+$ se forme donc en milieu neutre, sa stabilité est mesurée par $K = 0,70.10^{-7}$.

Méthode de la fonction de formation. — Cette méthode a déjà été utilisée dans l'étude des complexes métalliques de l'histidine ([3]); toutefois la forme A^- était seule considérée bien que la proportion de AH fût souvent importante aux pH étudiés. On détermine la courbe de titrage de l'histidine (C_{hist}) en présence d'une quantité connue de NO_3Ag (C_{Ag}). Cette courbe est décalée vers les pH acides par rapport à celle de l'aminoacide seul.

En prenant les notations de Bjerrum, on pose :

C_H, concentration totale en hydrogène ionisé ou lié à l'histidine.

$\bar{n}$, nombre moyen de molécules d'histidine associées en complexe à 1 atome de Ag.

On peut écrire les deux relations :

$$C_{hist} = (A^-) + (AH) + (AH_2^+) + (HAH_2^{++}) + \bar{n}C_{Ag},$$
$$C_H = (H^+) + (AH) + 2(AH_2^+) + 3(HAH_2^{++}) + \bar{n}C_{Ag}.$$

La suite des calculs est identique à ceux de Maley et Mellor ([3]). Comme le pH varie de 5,5 à 7, quelques simplifications sont permises :

$$(1) \qquad \bar{n}[\bar{n}_{hist} - 1] = \frac{C_{hist}}{C_{Ag}}\bar{n}_{hist} - \frac{C_H}{C_{Ag}},$$

$$(2) \qquad (AH) = \frac{k_{NH}(C_H - \bar{n}C_{Ag})}{k_{NH} + 2H},$$

([3]) HEARON, *Burk. Schade J. Natl. Cancer Inst.*, **9**, 1949, p. 337; A. ALBERT. *Biochem. J.*, **50**, 1952, p. 690; L. E. MALEY et D. P. MELLOR. *Aust. J. Sc. Research.*, série A; **2**, 1949, p. 579; H. KROLL, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 1952, p. 2034.

avec k_{NH}, constante de dissociation du groupe imidazole et

$$\bar{n}_{hist} = \frac{k_{NH} + 2(H)}{k_{NH} + (H)}.$$

J'ai calculé $pk_{NH} = 6{,}28$ d'après la courbe de titrage d'une solution d'histidine 2.10^{-3} M et en opérant à force ionique constante $\mu = 0{,}45$.

Dans les mêmes conditions, j'ai déterminé la courbe de titrage de l'amino-acide, en présence de NO_3Ag ($2{,}5.10^{-4}$ M et 5.10^{-4} M). On peut ainsi calculer la fonction de formation $\bar{n} = f(p(AH))$, à l'aide des équations (1) et (2), et en sachant que $C_H = C_{hist} + 1/2[SO_4H_2]$.

La courbe de formation peut s'interpréter par l'existence d'un complexe unique $|(AH)_2Ag|^+$ dont la constante d'équilibre $K = (AH)_2$, la valeur de (AH) correspondant à $\bar{n} = N/2 = 1$.

On lit sur la courbe de formation $(AH) = 4.10^{-4}$ pour $\bar{n} = 1$ d'où $K = 1{,}6.10^{-7}$ à force ionique $\mu = 0{,}45$. Ce résultat est en accord avec la valeur obtenue par la méthode des variations continues $K = 0{,}7.10^{-7}$. L'écart observé entre les deux valeurs trouvées pour K s'expliquerait par la différence de force ionique du milieu ([4]).

CHIMIE PHYSIQUE. — *Influence de l'adsorption des gaz sur la température de dévitrification superficielle dans l'état vitreux.* Note de MM. **Paul Stahl** et **Hubert Forestier**, présentée par M. Louis Hackspill.

On peut mettre en évidence une variation de la température de dévitrification superficielle dans l'état vitreux suivant la nature du gaz en présence. Cet effet semble lié à l'adsorption des gaz à la surface des verres.

A la suite de nos travaux en collaboration avec MM. Kiehl et Maurer ([1]), ([2]) relatifs à l'influence de l'adsorption des gaz sur les transformations polymorphiques et la fusion des corps cristallisés, il paraissait indiqué d'aborder l'étude de l'influence des gaz adsorbés sur la recristallisation de l'état vitreux.

Cette étude a porté sur les verres suivants :

1° Un verre sodocalcique : verre blanc ordinaire de Saint-Gobain (Verre S. C.).

2° Un verre à 54,5 % B_2O_3, 31,6 % BaO et 13,9 % Li_2O de Saint-Gobain (Verre BLB).

([4]) Résultats en accord avec les mesures potentiométriques de Y. Wormser. *J. Chim. Phys.*, **48**, 1951, p. 344.

([1]) H. Forestier et J.-P. Kiehl, *Comptes rendus*, **229**, 1949, p. 47; H. Forestier et J.-P. Kiehl, *Comptes rendus*, **230**, 1950, p. 2288; P. Stahl, *Comptes rendus*, **232**, 1951, p. 1669.

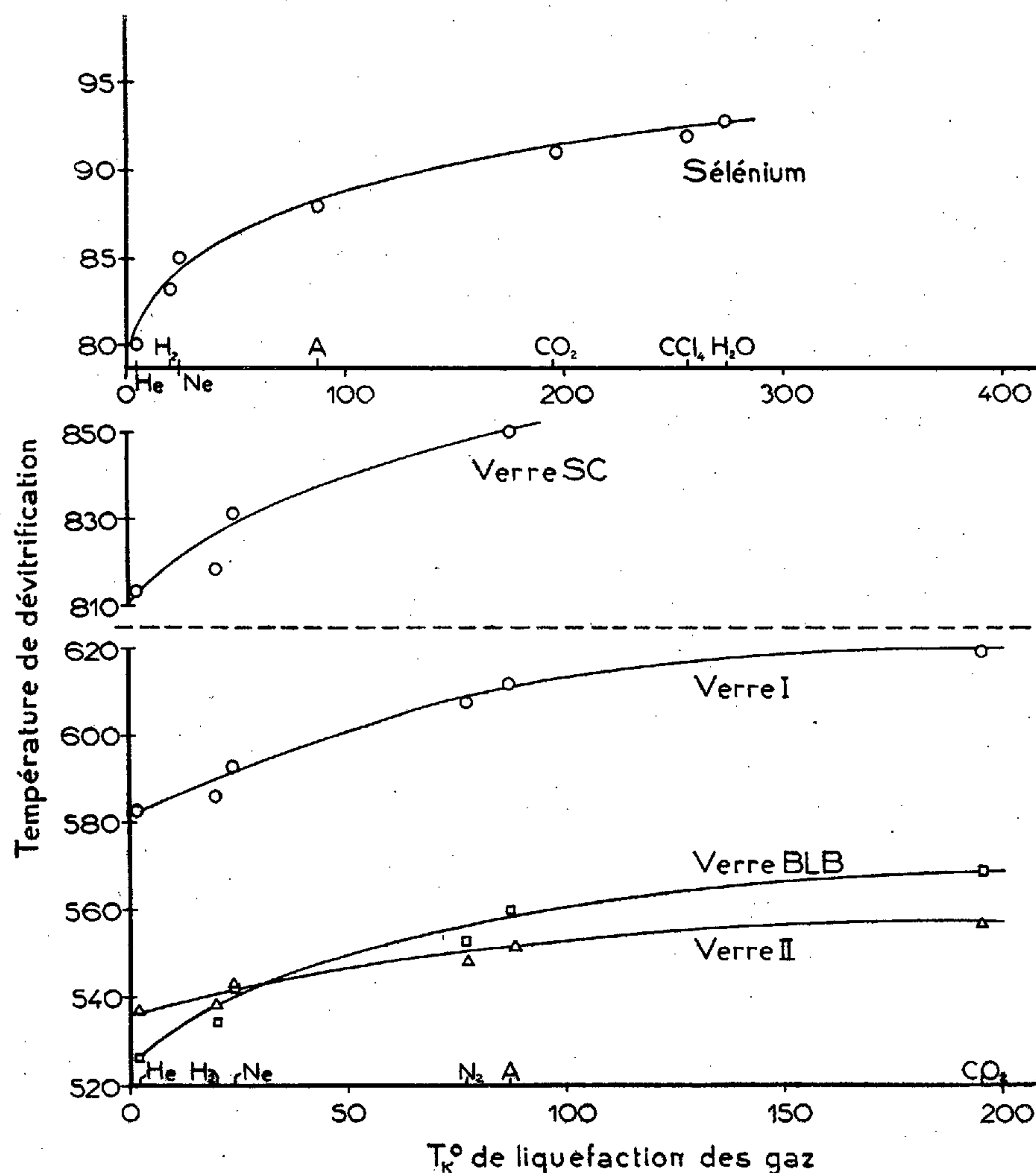
([2]) H. Forestier et J. Maurer, *Comptes rendus*, **232**, 1951, p. 1664.

3° Deux verres de composition B_2O_3—$B_4O_7Na_2$ à 10 % de B_2O_3 (préparés dans des conditions différentes).

4° Le sélénium vitreux.

Nous avons préparé nous-même les deux échantillons de verre B_2O_3—$B_4O_7Na_2$. Cette préparation a été faite dans les conditions suivantes :

Échantillon n° 1 : par fusion à 800° du mélange $B_2O_3 + B_4O_7Na_2$ et recuit à l'air à 400° pendant 4 h.



Échantillon n° 2 : le verre ci-dessus a été refondu dans un vide de 10^{-5} mm Hg, refroidi rapidement, puis recuit à 450° pendant 4 h dans le vide. Cette opération a été effectuée afin d'éliminer les gaz occlus. Le sélénium vitreux, a été obtenu par fusion dans l'air, à 280°, de sélénium gris.

L'étude a été faite sur de petits fragments de verre disposés à intervalles réguliers sur une lame de platine, le long de laquelle nous avons réalisé un

gradient de température déterminé (de l'ordre de 30°). Avant chaque expérience les échantillons ont été dégazés pendant 1 h dans un vide d'au moins 10^{-5} mm Hg, à une température inférieure à la température de début de recristallisation; la durée de recuit était de 30 mn. A la fin de chaque recuit nous avons noté la température de chaque échantillon et nous avons repéré l'apparition du premier cristal sur les petits grains de verre, au microscope (grossissement 160) en lumière ordinaire et en lumière polarisée; nous avons appelé température de dévitrification la température d'apparition de ce cristal. Ces températures ont pu être déterminées avec une précision supérieure à nos prévisions : $\pm 2°$ pour les verres et $\pm 1°$ pour le sélénium vitreux.

L'étude a été faite dans les gaz suivants : He, Ne, A, H_2, N_2, CO_2, ainsi que H_2O et CCl_4 pour le sélénium seulement.

Les résultats expérimentaux sont donnés par les courbes ci-dessus et conduisent aux conclusions suivantes :

1° La température de dévitrification varie selon la nature du gaz en présence (l'écart peut atteindre 40 degrés).

2° Elle est une fonction croissante régulière de la température absolue de liquéfaction du gaz, donc du pourcentage de gaz adsorbé.

Nous avons tenté de donner une interprétation de ces résultats.

Du point de vue thermodynamique la phase vitreuse est une phase instable. Il semble actuellement admis que son énergie libre est légèrement supérieure à celle de la phase cristallisée correspondante. Dès qu'on augmente cette différence d'énergie libre, on augmente en même temps la tendance à la dévitrification du verre. Or, lors de publications (3), (4) relatives à nos travaux antérieurs (*loc. cit.*), nous avions montré que les gaz adsorbés à la surface d'un solide diminuaient son énergie libre en relâchant les forces de liaison superficielles. Comme la dévitrification débute toujours en surface, où l'énergie libre est la plus grande, le gaz adsorbé, en diminuant cette énergie doit donc stabiliser l'état vitreux. Cette action protectrice sera d'autant plus grande que le gaz en présence sera plus fortement adsorbé. Cette interprétation confirme donc les résultats observés.

ÉLECTROCHIMIE. — *Sur la cryoscopie de la mannite, de l'acide borique et du métaborate de lithium dans le chlorure de calcium hexahydraté* (II). Note (*) de M. **Serge Maes**, présentée par M. Eugène Darmois.

Après avoir indiqué le comportement de l'acide borique, du métaborate de lithium et de la mannite en cryoscopie dans le Cl_2Ca, $6H_2O$ (1), on a étudié

(3) *International Symposium on the reactivity of solids*, Gœteborg, juin 1952.

(4) *Plansee Proceedings*, 1952, Reutte-Tyrol, p. 8-21.

(*) Séance du 6 juillet 1953.

(1) Voir *Comptes rendus*, **237**, 1953, p. 54.

de même celui des mélanges complexes mannite-BO_3H_3 et mannite-BO_2Li. On a cherché si cette méthode permet de déceler les complexes formés et de déterminer leur formule ([2]). La dissolution de l'acide et du métaborate étant difficile, on a dû chauffer les solutions durant plusieurs heures à 100°, ce qui limite la précision des expériences. On n'a cependant pas constaté durant cette opération de variation de poids supérieure à 1 %. On a mesuré les abaissements cryoscopiques des mélanges en fonction de leur composition en maintenant la concentration molaire totale constante, condition nécessaire pour déterminer la formule des complexes ([3]).

MANNITE-BO_3H_3. — La concentration choisie est 0,025 mole pour 100 g de solvant. On a indiqué dans le tableau I les valeurs expérimentales de l'abaissement $\Delta\theta_e$, les valeurs calculées $\Delta\theta_c$ en appliquant la règle des mélanges et les écarts. La courbe représentant $\Delta\theta_e$ en fonction de la composition (*fig.* 1) n'est pas très différente de la droite des mélanges joignant les points extrêmes AB. Les écarts, sauf pour 50 % de BO_3H_3, sont inférieurs à l'erreur possible qu'on peut évaluer à 5/100e de degré. Donc la mannite et l'acide borique se comportent ici pratiquement comme un simple mélange. Cependant les écarts autour de 50 % de BO_3H_3 semblant être maxima et supérieurs à 5/100e de degré, on peut admettre que la composition 1 BO_3H_3 pour 1 $C_6H_{14}O_6$ reste la plus probable si le complexe existe (interprétation confirmée par la construction de la tangente parallèle à la droite AB).

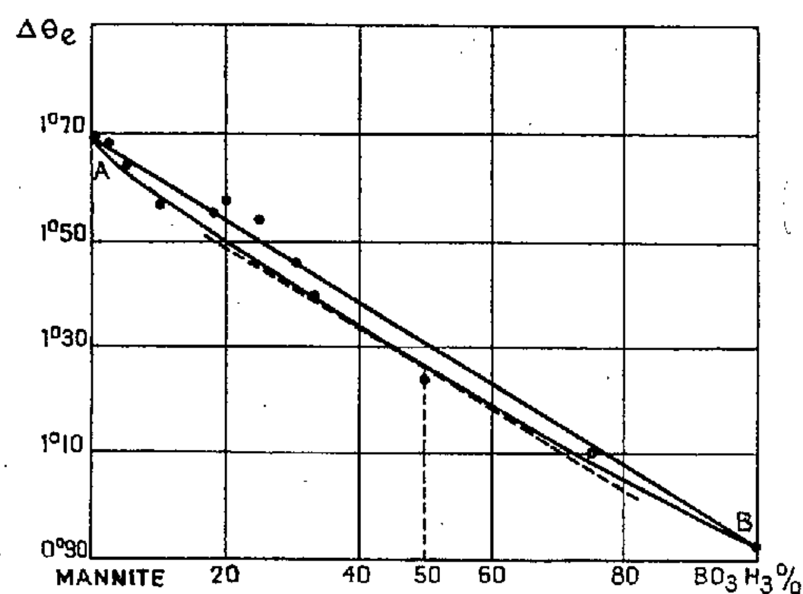


Fig. 1.

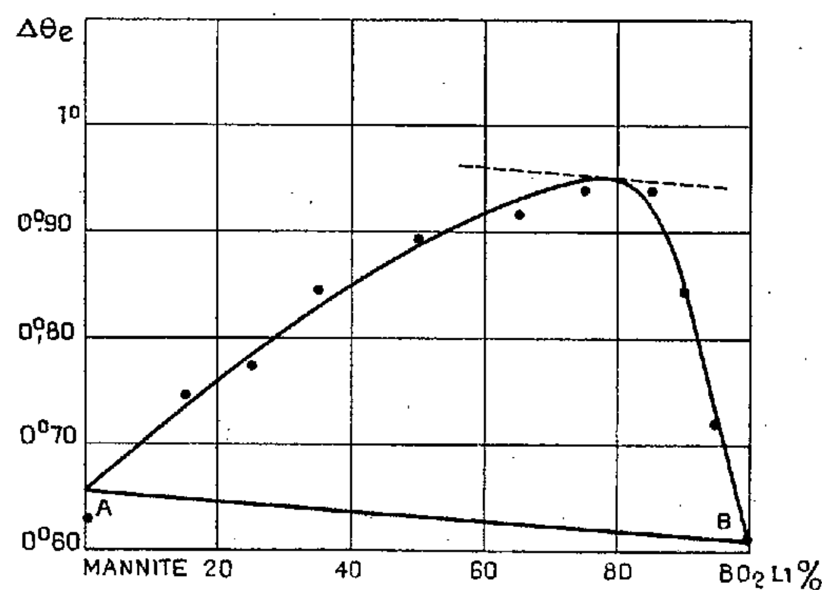


Fig. 2.

Cette composition a été trouvée par de nombreux auteurs ([4]) et en particulier par Kahlenberg et Schreiner qui ont montré par cryoscopie aqueuse que le

([2]) Sur ces complexes, *voir* CARPENI, *Bull. Soc. Chim.*, **16**, 1949, p. 344 et 742; **17**, 1950, p. 1280.

([3]) URBAIN et CORNEC, *Bull. Soc. Chim.*, **25**, 1919, p. 215; JOB, *Ann. Chim.*, **9**, 1928, p. 113.

([4]) FOX and GAUGE, J. *Chem. Soc*, **99**, 1911, p. 1075; KAHLENBERG et SCHREINER, *Z. Phys. Chem.*, **20**, 1896, p. 547; AGENO et VALLA, *Gazz. Chimica italiana*, **43**, II, 1913, p. 163.

complexe n'existe pas à grande dilution. La concentration utilisée est donc probablement encore trop faible. Cette interprétation suppose essentiellement qu'il ne se forme qu'un seul complexe. L'existence possible d'une combinaison mannite-Cl_2Ca conduirait à la modifier.

Mannite-BO_2Li. — *a. Concentration* 0,025 mole % — La cristallisation des mélanges mannite-BO_2Li à cette concentration est très difficile. Les maxima des températures n'ont pu être atteints sept heure après la cessation de la surfusion. Il est donc pratiquement impossible de faire des mesures surtout autour de 75 % BO_2Li. On a alors, semble-t-il, précipitation de Cl_2Ca, $4H_2O$. Indiquons cependant que l'abaissement semble présenter un maximum vers 75-80 % BO_2Li.

b. Concentration 0,01 mole %. — Quoique encore difficiles, les mesures sont possibles. Les résultats se trouvent dans le tableau II. La figure 2 représente $\Delta\theta_e$ en fonction de la composition. On a une courbe à maximum très net et s'écartant totalement de la droite des mélanges AB. Ces écarts proviennent probablement de l'existence du complexe mannite —BO_2Li. Leur maximum (*cf.* la construction graphique) se présente vers 80 % de BO_2Li, soit environ $4BO_2Li$ pour 1 mannite. Or il n'a été signalé que deux complexes BO_2Li — mannite isolés par Grün ([5]) : l'un BO_2Li, $2C_6H_{14}O_6$, $2H_2O$ et l'autre BO_2Li, $3C_6H_{14}O_6$, $2H_2O$. La formation dans la solution de plusieurs complexes permettrait d'expliquer ce désaccord : la mannite elle-même, comme on l'a déjà indiqué, pouvant se combiner avec le solvant.

Tableau I.

% BO_3H_3.	$\Delta\theta_e$.	$\Delta\theta_c$.	Écarts.
0......	1,69	1,69	–
2......	1,68	1,68	0
5......	1,64	1,65	0,01
10......	1,565	1,61	0,045
18......	1,55	1,55	0
20......	1,57	1,54	—0,03
21......	1,485	1,53	0,045
25......	1,535	1,50	—0,035
30......	1,46	1,46	0
33,33...	1,395	1,43	0,035
50......	1,24	1,31	0,07
75......	1,105	1,11	0,005
100......	0,92	0,92	–

Tableau II.

% BO_2Li.	$\Delta\theta_e$.	$\Delta\theta_c$.	Écarts.
0.......	0,63	0,63	–
15.......	0,745	0,625	0,12
25.......	0,775	0,625	0,15
35.......	0,845	0,625	0,22
50.......	0,895	0,62	0,275
65.......	0,92	0,615	0,305
75.......	0,94	0,615	0,325
85.......	0,94	0,615	0,325
90.......	0,845	0,61	0,235
95.......	0,72	0,61	0,11
100.......	0,61	0,61	–

En résumé, l'étude cryoscopique dans Cl_2Ca, $6H_2O$ du mélange BO_3H_3 — mannite ne manifeste pratiquement pas l'existence du complexe mannitobo-

([5]) *Monatsh. f. Chemie*, 37, 1916, p. 409.

rique ; au contraire l'étude du mélange BO_2Li — mannite semble montrer la présence de complexes parmi lesquels intervient peut-être un « mannite — Cl_2Ca ».

RADIOCHIMIE ANALYTIQUE. — *Microdosage radiochimique du chlore dans les cristaux de sulfure de zinc luminescent.* Note de Mme **Marguerite Bancie-Grillot** et M. **Edmond Grillot**, présentée par M. Frédéric Joliot.

L'action des neutrons thermiques sur le sulfure de zinc luminescent permet une détection de quantités plus faibles et un microdosage plus précis du chlore que les méthodes chimiques actuellement en usage. On a pu ainsi détecter 10^{-6} g Cl par gramme SZn, pour 5 g de solide irradié, à condition que l'ensemble du dosage soit terminé au plus tard 3 h après la fin de l'irradiation.

Le recours aux isotopes radioactifs peut rendre de grands services dans les études chimiques des substances dont les propriétés présentent des modifications considérables pour d'infimes variations de composition, comme c'est le cas pour les cristaux minéraux luminescents. Nous avons déjà indiqué que l'emploi du radiocuivre 64 permet de contrôler l'efficacité des méthodes d'élimination de cette impureté luminogène ([1]). Nous avons également montré que l'action des neutrons sur une substance solide permet un microdosage radiochimique plus de 1000 fois plus sensible que la meilleure méthode colorimétrique ([2]). La présente Note a pour objet de signaler l'intérêt que comporte également cette action des neutrons sur une substance cristallisée en présence de fondant chloré, telle que le sulfure de zinc, pour y déterminer avec précision la teneur des traces d'ions chlore susceptibles de pénétrer profondément dans son réseau cristallin.

Une méthode néphélométrique a été décrite ([3]) pour le dosage du chlore dans les microcristaux de sulfure de zinc préalablement calcinés avec du chlorure de sodium puis lavés pour éliminer aussi parfaitement que possible le chlorure superficiel. Cette méthode consistait à examiner au néphélomètre le chlorure d'argent précipité par action du nitrate d'argent sur la solution résultant du traitement d'une masse connue de sulfure de zinc par de l'acide nitrique pur 4 N. Reprenant d'abord cette technique, nous avons constaté qu'aux raisons habituelles d'imprécision des dosages néphélométriques s'ajoutait la cause d'erreur suivante : l'action brutale de l'acide nitrique 4 N sur le sulfure de zinc cristallisé provoque un dégagement d'oxydes d'azote qui entraînent, d'une manière variable et dans

([1]) Mme M. Bancie-Grillot et Ed. Grillot, *Comptes rendus*, **233**, 1951, p. 1262.
([2]) Ed. Grillot, *Comptes rendus*, **234**, 1952, p. 1775 et *Bul. Soc.*, **20**, 1952, p. 689.
([3]) F. A. Kroeger et J. E. Hellingman, *J. Electrochem. Soc. U. S. A.*, **95**, 1949, p. 68.

une proportion souvent très importante, une partie du chlore à doser. En effet, si l'on humecte 1 g de poudre microcristalline de SZn avec, par exemple, 0,05 mg de ClNa dissous, marqué par la présence de radiochlore 38, et si l'on fait agir l'acide nitrique 4 N en obligeant les gaz dégagés à barbotter dans de la potasse, on s'aperçoit que la majeure partie du chlore marqué introduit se retrouve dans cette dernière. On peut effectivement obtenir des résultats de dosages néphélométriques plus cohérents en attaquant les microcristaux de SZn par un mélange sulfonitrique tiède (4), agissant aussi très rapidement avec formation de soufre facile à éliminer, mais sans dégagement gazeux. Cependant, cette opération ne peut quand même fournir qu'un ordre de grandeur de la teneur en chlore, l'erreur restant d'au moins 50% pour des teneurs en Cl variant de 10^{-5} à 5.10^{-5} g/g SZn.

Bien que la section efficace que présente à l'action des neutrons thermiques l'isotope 37 du chlore (5) soit relativement petite (6), le microdosage radiochimique du chlore dans de tels cristaux est plus précis et permet de détecter des quantités plus faibles de cet élément que la néphélométrie, à condition toutefois que l'opération complète soit menée très rapidement, le radiochlore 38 qui sert d'indicateur ayant une période de l'ordre de 38 mn (7). Après une exposition d'une nuit au flux maximum de neutrons thermiques de la pile de Châtillon, N grammes SZn à étudier sont attaqués par le mélange sulfo-nitrique tiède convenable (4). La solution obtenue, réunie aux eaux de lavage du soufre formé est additionnée de 2 mg de ClNa inactif, fournissant le chlore entraîneur, puis de 1 cm^3 de solution 0,1 N de NO_3Ag. Le chlorure d'argent qui précipite, rassemblé à chaud, est filtré et abondamment lavé. Il est ensuite redissous dans l'ammoniaque, puis précipité à nouveau par l'acide nitrique, en présence d'un excès de nitrate d'argent. L'expérience montra qu'il suffit de répéter quatre fois cette redissolution suivie de reprécipitation, en renouvelant constamment la vaisselle employée, pour éliminer complètement l'adsorption des ions zinc également radioactivés (période 14 h) et obtenir un précipité dont la courbe de décroissance d'activité soit bien celle caractéristique de ^{38}Cl. En comparant cette activité à celle au même instant d'un précipité analogue de même poids, purifié de la même manière, disposé suivant la même

---

(4) Pour 2 g de SZn, le mélange de 5 cm^3 d'eau, 1,5 cm^3 NO_3H pur et 2 cm^3 SO_4H_2 pur, effectué juste au moment de l'emploi, agit presque instantanément sans dégagement gazeux.

(5) L'isotope 35 de Cl, bien que plus abondant (75,4 %) n'intervient pratiquement pas, puisque susceptible seulement de former ^{36}Cl, de 4.10^5 années de période.

(6) 0,6 mb d'après L. SEREN, H. N. FRIEDLANDER et S. H. TURKEL, *Phys. Rev.*, 72, 1947, p. 888.

(7) 37,29 mn d'après J. W. COBBLE et R. W. ATTERBERY, *Phys. Rev.*, 80, 1950, p. 917.

géométrie et provenant d'une quantité connue de ClNa pur ayant subi la même irradiation à la pile, on en déduit la teneur en chlore du solide initial. La pile de Châtillon ayant fonctionné sous une puissance de 5 kW, la limite de détection a été trouvée égale à 5.10^{-6}/N g Cl/g SZn, l'ensemble de l'opération étant terminé au plus tard 3 h après la fin de l'irradiation. La précision du dosage est de l'ordre de 10 %, pour une teneur en chlore variant entre 10^{-5} et 5.10^{-5} g/g SZn.

L'un de nous se propose d'exposer dans une prochaine publication, l'intérêt que peut présenter un tel microdosage radiochimique du chlore, dans l'étude du rôle que joue le chlorure de sodium lors de la diffusion des impuretés luminogènes dans le réseau cristallin du sulfure de zinc.

CHIMIE THÉORIQUE. — *Les caractéristiques des centres actifs des hydrocarbures aromatiques en relation avec leur pouvoir cancérogène*. Note (*) de Mme **Alberte Pullman**, présentée par M. Louis de Broglie.

Nous avons montré récemment ([1]) comment l'application de deux règles (une règle de sélection relative à la région K et une règle d'exclusion relative à la région L) permet de prévoir, pratiquement sans exceptions, quels hydrocarbures polybenzéniques doivent être cancérogènes. Nous examinons maintenant les conséquences de ces règles pour la prévision des relations devant exister entre le pouvoir cancérogène et les caractéristiques non plus de *régions* mais des *centres* actifs des hydrocarbures. Autrement dit, il s'agit d'examiner si l'application des règles précitées permet de prévoir le comportement des hydrocarbures cancérogènes dans des réactions mettant en jeu des *carbones considérés séparément*, donc, en premier lieu, dans des substitutions.

Deux cas sont à considérer :

1° L'hydrocarbure possède deux (ou plusieurs) carbones actifs, disposés de telle façon qu'ils forment une (ou plusieurs) régions L. C'est le cas par exemple, du dibenzo-1.2-5.6 anthracène. Le tableau indique, pour des exemples importants, qu'il existe un parallélisme quasi complet entre l'énergie de *para*-polarisation (E. P. P.) de la région L et l'énergie de polarisation des carbones (E. P. C.) constituant cette région et cela que l'on considère chacune des E. P. C. séparément ou leur somme ([2]). Seuls pouvant être cancérogènes les hydrocarbures à E. P. P. élevée, donc à E. P. C. élevées, il s'ensuit immédiatement que *les hydrocarbures cancé-*

(*) Séance du 6 juillet 1953.

([1]) A. Pullman, *Comptes rendus*, **236**, 1953, p. 2318 et 2508.

([2]) Ce parallélisme est bien plus complet que celui qui existe entre l'E. O. P. et les E. P. C. de la région K.

rogènes possédant une région L *ne doivent manifester qu'une réactivité très réduite vis-à-vis des substitutions*, réactivité nettement inférieure à celle des hydrocarbures qu'une région L à E. P. P. faible empêche d'être cancérogènes. L'expérience confirme pleinement cette prédiction : le dibenzo-1.2-5.6 anthracène est très peu (ou n'est pas) réactif vis-à-vis du couplage diazoïque ([3]), de la bromuration, de la thiocyanuration ([4]), de l'action du tétracétate de Pb ([5]), du monochlorure de soufre ([6]), du radical CCl_3 ([7]), de la méthylformanilide ([8]), etc. Les acènes, non cancérogènes, réagissent beaucoup plus vite avec tous ces réactifs et le benzo-1.2 anthracène, presque cancérogène, a, en général une réactivité intermédiaire.

Molécule.	Carbone.	E. P. C. ([a]).	Carbone.	E. P. C. ([a]).	ΣE. P. C. ([a]).	E. P. P. ([b]).
Pentacène	6	0,80	13	0,80	1,60	3,178
Benzo-1.2 naphtacène	6	1,09	11	1,12	2,21	3,270
Naphtacène	6	1,13	11	1,13	2,26	3,249
Anthracène	9	1,26	10	1,26	2,52	3,314
Benzo-1.2 anthracène	10	1,35	9	1,44	2,79	3,418
Pentaphène	5	1,36	14	1,47	2,83	3,449
Dibenzo-1.2–3.4 anthracène	9	1,50	10	1,50	3,00	3,494
Dibenzo-1.2–5.6 anthracène	9	1,51	10	1,51	3,02	3,513
Dibenzo-1.2–7.8 anthracène	10	1,44	9	1,60	3,04	3,514

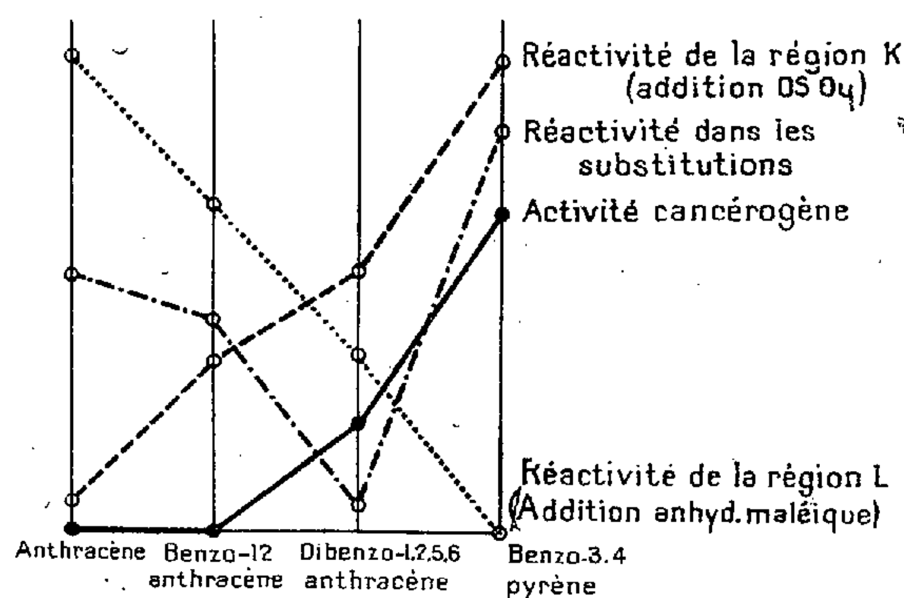
([a]) Par la méthode de Dewar, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 3357 (en β).
([b]) Calcul L. C. A. O. (en β).

2° L'hydrocarbure ne possède qu'un seul carbone actif (ou plusieurs carbones actifs dispersés, ne formant pas de région L). C'est le cas par exemple, du benzo-3.4 pyrène. Le pouvoir cancérogène de tels composés ne dépendant que des caractéristiques de leur région K doit alors être indépendant des caractéristiques de ce centre actif, donc par conséquent de l'aptitude de la molécule à subir des substitutions. Si son centre isolé est très actif, la molécule cancérogène de ce type peut donc, et doit même, être très réactive dans les substitutions. Tel est le cas justement du benzo-3.4 pyrène dont le carbone 5 est particulièrement actif : sa valence

([3]) L. F. Fieser et W. P. Campbell, *J. Amer. Chem. Soc.*, **60**, 1938, p. 1142.
([4]) J. L. Wood et L. F. Fieser, *J. Amer. Chem. Soc.*, **63**, 1941, p. 2323.
([5]) L. F. Fieser et S. T. Putnam, *J. Amer. Chem. Soc.*, **69**, 1947, p. 1041.
([6]) L. F. Fieser et J. L. Wood, *J. Amer. Chem. Soc.*, **62**, 1940, p. 2674.
([7]) E. C. Kooyman et J. W. Heringa, *Nature*, **170**, 1952, p. 661.
([8]) L. F. Fieser et E. B. Hershberg, *J. Amer. Chem. Soc.*, **60**, 1938, p. 1658.

libre est de 0,529 ([9]) et son énergie de polarisation de 1,15 β. A la différence du dibenzo-1.2-5.6 anthracène, le benzo-3.4 pyrène est effectivement très réactif dans toutes les substitutions précitées ([3]), ([8]).

Il résulte de l'existence de ces deux cas nettement différents que, contrairement à ce qui a lieu pour les additions, aucune relation *générale* ne doit exister, et n'existe effectivement, entre l'activité cancérogène et l'aptitude des molécules aromatiques aux substitutions. Par conséquent, ce type de réactivité ne doit pas être essentiel pour leur activité physiopathologique.



La figure résume schématiquement le comportement de quatre molécules particulièrement représentatives dans les différentes activités considérées ici et dans les deux Notes de la référence ([1]). La théorie que ces Notes développent fournit une interprétation complète de ces phénomènes ([10]).

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Étude de la « basicité » de quelques carbures aromatiques par spectroscopie infrarouge.* Note (*) de Mlle **Marie-Louise Josien**, présentée par M. Paul Pascal.

Au cours de ces dernières années, des preuves se sont accumulées en faveur de la « basicité » des molécules aromatiques. L'origine de cette propriété reste discutée ([1]), ([2]); mais, au moins dans certains cas, elle paraît s'expliquer par

([9]) Calculs non publiés d'après les données de E. Scrocco et P. Chiorboli, *Annali di Chimica*, **40**, 1950, p. 1.

([10]) Il faut tenir compte du fait que la plus grande réactivité du dibenzo-1.2-5.6 anthracène vis-à-vis du OsO_4, par rapport à celle du benzo-1.2 anthracène, est due à ce que la première de ces molécules possède deux régions K (*voir*, par exemple, R. D. Brown, *J. Chem. Soc.*, 1951, p. 1955).

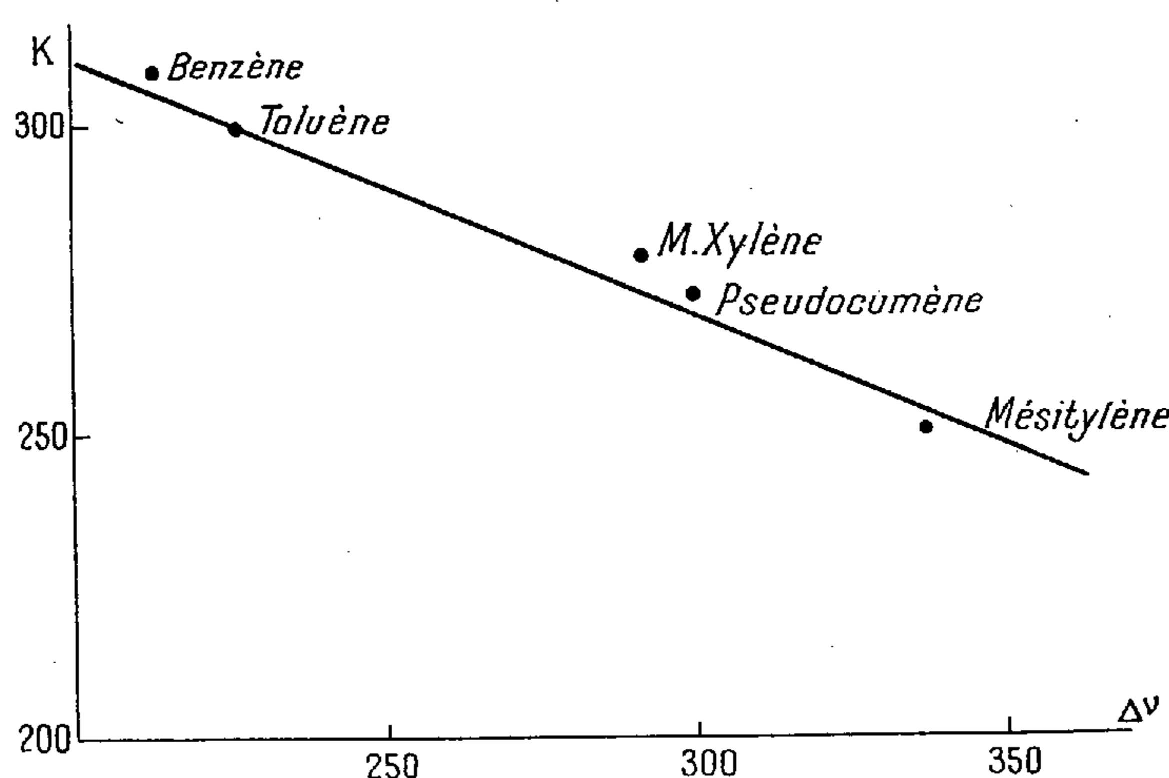
(*) Séance du 6 juillet 1953.

([1]) Killpatrick et Luborsky, *J. Amer. Chem., Soc.*, **75**, 1953, p. 577.

([2]) Brown et Brady, *J. Amer. Chem. Soc.*, **74**, 1952, p. 3570.

formation de « complexes π » ([1]), ([3]). La naissance de complexes moléculaires semble aussi responsable de certains effets de solvant observés récemment par spectroscopie infrarouge.

Une étude détaillée de la fréquence de valence NH du pyrrol en solution ([4]) nous a amenée à analyser de nouveau les résultats de Jones et Badger sur le méthanol et à les comparer avec ceux publiés par Mecke ([5]) sur le phénol. Ces deux auteurs ont observé un dédoublement de la bande de valence OH (3e harmonique) quand un hydrocarbure aromatique est utilisé comme solvant. D'après Mecke, on serait en présence d'une « isomérie d'association »; d'après Jones et Badger, la bande de fréquence la plus élevée ν_1 correspondrait à un simple effet de constante diélectrique ([6]), ([7]) tandis que la bande de fréquence inférieure ν_2 serait due à une « liaison hydrogène » entre l'hydrogène de l'oxhydryle et la molécule aromatique.



Nous pensons que la position de la bande de fréquence supérieure dépend effectivement de la constante diélectrique du solvant, mais la seconde bande nous semble devoir s'expliquer par la formation de complexes moléculaires particuliers. Mulliken ([3]) estime qu'il s'agirait d'une attraction par les atomes de carbone légèrement négatifs par rapport aux atomes d'hydrogène; il se pourrait aussi que la polarisation de la molécule aromatique soit induite par le dipôle OH puis stabilisée par la formation du complexe.

Quoiqu'il en soit de la structure du complexe, un fait remarquable est la relation, linéaire en première approximation, qui existe entre la « basicité » des

([3]) *J. Phys. Chem.*, 56, 1952, p. 801.
([4]) Josien et Fuson, *J. Chem. Phys.* (sous presse).
([5]) *Disc. Faraday Soc.*, 9, 1950, p. 161.
([6]) West, *J. Chem. Phys.*, 5, 1937, p. 14; 7, 1939, p. 795.
([7]) Bauer et Magat, *J. Chim. phys.*, 9, 1938, p. 319.

hydrocarbures — mesurée par la constante de la loi de Henry pour des solutions de ClH — et les différences ($\nu_1 - \nu_2$) des fréquences des deux bandes. Dans le graphique ci-dessus, les constantes diélectriques des divers solvants étant très voisines, nous avons porté en abscisses les quantités $\Delta\nu = \nu_0 - \nu_2$ égales, à une constante près, aux différences ($\nu_1 - \nu_2$), ν_0 étant la fréquence à l'état de vapeur.

Les résultats indiqués par Mecke sur le phénol sont trop peu nombreux pour permettre d'établir un graphique similaire. Quant à notre étude du pyrrol, elle a été faite sur la vibration fondamentale NH et ne nous a pas permis jusqu'à maintenant de résoudre les deux maxima d'absorption; cependant, le déplacement vers des fréquences plus faibles de la bande unique élargie croît bien avec la « basicité » du solvant.

Il est important de noter aussi que d'après Brown ([5]), des « complexes π » peuvent également prendre naissance avec des carbures éthyléniques; cette remarque explique sans doute le dédoublement de la bande OH du phénol dissous dans le cyclohexène ([6]).

CHIMIE MINÉRALE. — *Influence d'additions de magnésie sur la vitesse pratique d'hydratation de la chaux.* Note (*) de MM. **Marc Foëx** et **Roger Chalmin**, présentée par M. Paul Lebeau.

Malgré son point de fusion élevé (2 580° C), la chaux pure ne peut guère être utilisée comme matériau réfractaire, car elle s'hydrate et se carbonate plus ou moins rapidement, lorsqu'on l'abandonne à l'air. On sait qu'il est possible de limiter les inconvénients précédents en procédant à un frittage à haute température ou, mieux encore, à une fusion de ce produit. D'autre part, on a souvent préconisé l'emploi de dolomies calcinées, il se forme, en dehors de la chaux, une quantité moléculairement à peu près équivalente de magnésie, oxyde beaucoup moins hydratable.

Nous nous sommes proposé dans cette étude de préciser le rôle d'additions plus ou moins importantes de magnésie sur la résistance de la chaux à l'action des agents atmosphériques en procédant à une étude de la vitesse pratique d'hydratation du système CaO-MgO, la carbonatation n'étant qu'un phénomène secondaire se greffant sur l'hydratation.

La chaux et la magnésie cristallisent toutes deux dans le système cubique type chlorure de sodium, mais par suite de la différence importante du rayon des ions (Ca^{++} 1,06 Å, Mg^{++} 0,78 Å) ces oxydes ne forment que des solutions solides limitées ([1]); d'après nos mesures la solubilité à l'état solide de la magnésie dans la chaux serait de quelques molécules pour cent. L'eutectique du système se situe vers 45 % mol MgO, son point de fusion étant d'environ 2 300° C ([2]), ([3]).

(*) Séance du 6 juillet 1953.

([1]) G. Natta et L. Passerini, *Gazz. Chim. Ital.*, **59**, 1929, p. 139.

([2]) H. Wartenberg et E. Prophet, *Z. anorg. Chem.*, **208**, 1932, p. 369.

([3]) O. Ruff, F. Ebert et U. Krawczynski *Z. anorg. Chem.*, **213**, 1933, p. 333.

Les oxydes mélangés en proportions convenables, sont fondus au four solaire en présence d'air. Une partie de chacune des masses obtenues est trempée à la température ambiante, cependant que l'autre est recuite également au four solaire à 1800° C pendant 2 h, puis refroidie à une vitesse de 250° à l'heure.

Les différents produits, broyés de façon à former des grains de dimensions comprises entre 0,03 et 0,1 mm de diamètre et étalés en couches minces, sont soumis à 16° C, à l'action d'une atmosphère saturée en vapeur d'eau et exempte de gaz carbonique.

Nous avons tracé les courbes représentant la quantité d'eau combinée en 24 h, en fonction de la teneur en magnésie; ces courbes étant relatives les unes aux matières trempées, les autres à celles qui ont subi le recuit. La quantité d'eau est rapportée soit au poids total du produit (*fig.* 1), soit à la quantité de chaux présente (*fig.* 2); la magnésie ne s'hydratant que très lentement, il est en effet possible de considérer que la chaux est pratiquement seule responsable du phénomène précédent.

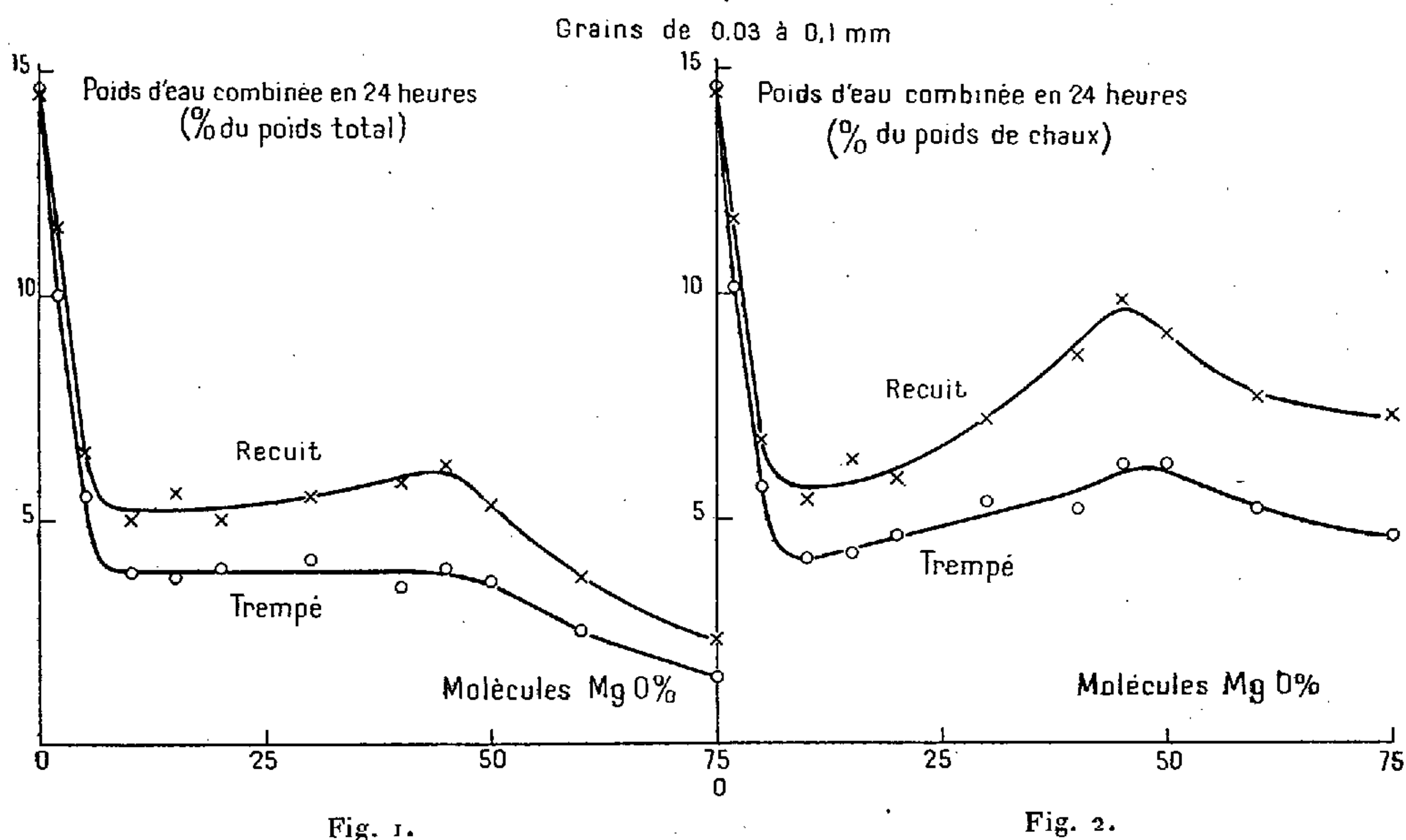


Fig. 1.

Fig. 2.

Si l'on considère les teneurs en magnésie croissantes, les courbes précédentes mettent essentiellement en évidence les particularités suivantes :

1° Une diminution considérable de la vitesse d'hydratation jusque vers 5 mol % MgO.

2° Entre 10 et 45 mol % MgO, la vitesse d'hydratation rapportée au poids total évolue relativement peu (*fig.* 1). Par contre, la vitesse d'hydratation rapportée au poids de chaux (*fig.* 2) croît sensiblement et atteint une

valeur maximum, pour une composition très voisine de celle de l'eutectique CaO-MgO.

3° Enfin pour des teneurs en magnésie plus élevées encore, la vitesse d'hydratation diminue, le phénomène étant naturellement beaucoup moins marqué figure 2 que figure 1.

4° Sauf dans le cas de la chaux pure, la vitesse pratique d'hydratation des produits recuits est supérieure à celle des produits trempés.

Les différentes singularités précédentes s'expliquent, d'une part par la formation de solutions solides limitées de magnésie dans la chaux, moins sensibles à l'hydratation que la chaux pure, d'autre part par la facile hydratation de la chaux de l'eutectique (cristaux de petites dimensions).

A titre comparatif nous avons étudié deux dolomies fondues l'une provenant de Bédarieux (Hérault), l'autre de Mazagan (Maroc). Les augmentations de poids en 24 h, observées dans les conditions d'hydratation précédentes, sont environ de 4 % (après trempe) et de 5 à 6 % (après recuit à 1800° C).

MÉTALLOGRAPHIE. — *Sur un cas favorable à l'étude du* light phenomenon *des alliages d'aluminium*. Note de Mlle **Christiane Changarnier** et M. **Jean Calvet**, transmise par M. Pierre Chevenard.

Le « light phenomenon » ou apparition sur certaines limites de grains de zones claires après attaque chimique, découvert par M. L. V. Haughton-Gayler (1) a été étudié par E. C. W. Perryman et J. C. Blade (2) et I. J. Polmear et H. K. Hardy (3). Nous avons trouvé un cas plus favorable à son étude dans l'alliage RR 57 (6 % Cu_2; 0,25 % Mn; 0,12 % Ti) préparé à partir de métaux purs.

Dans Al 6 % Cu, comme dans les alliages binaires moins concentrés, le « light phenomenon » apparaît seulement dans un intervalle de température étroit. Développées au maximum à 150°, les zones, nettement plus grandes que dans Al 4 % Cu, contiennent toujours un précipité apparaissant déjà pour 5,5 % Cu et ayant, semble-t-il, les caractères micrographiques de Al_2Cu (*fig.* 1). Ti, ajouté seul (on en a mis jusqu'à 0,175 %), ne modifie rien. Mn au contraire, à dose inférieure à 0,01 %, fait disparaître complètement le phénomène observé à basse température dans l'alliage binaire à 6 %. Les zones réapparaissent vers 300° à partir d'une teneur de 0,075 % environ, mais à peu près vides cette fois, leur fréquence et leur grandeur augmentant jusqu'à un certain point avec le pour cent de Mn ajouté.

Dans le RR 57 raffiné, les zones, à peine existantes à 250°, rares et très petites

(1) *Inst. Metals*, **66**, 1940, p. 72; **70**, 1946, p. 243; **73**, 1947, p. 681.
(2) *Ibid.*, **77**, 1950, p. 263.
(3) *Ibid.*, **81**, 1953, p. 427.

à 275°, se développent considérablement en nombre et en dimension à 300°, mais n'apparaissent plus du tout à 325°. A 300°, elles sont à peine décelables après 4 jours, uniquement sur des limites, le durcissement qui s'accomplit étant terminé en moins de 10 mn et la précipitation des petites plaquettes θ' étant complète en moins de 1 h. Puis les zones pénètrent progressivement dans l'intérieur des grains où θ', stabilisée par l'action de Mn, n'évolue presque pas. Elles se développent encore entre 21 et 56 jours (*fig.* 2); elles ont alors souvent presque entièrement envahi certains petits cristaux, deux zones parties de deux limites opposées venant parfois se rejoindre au milieu d'un grain.

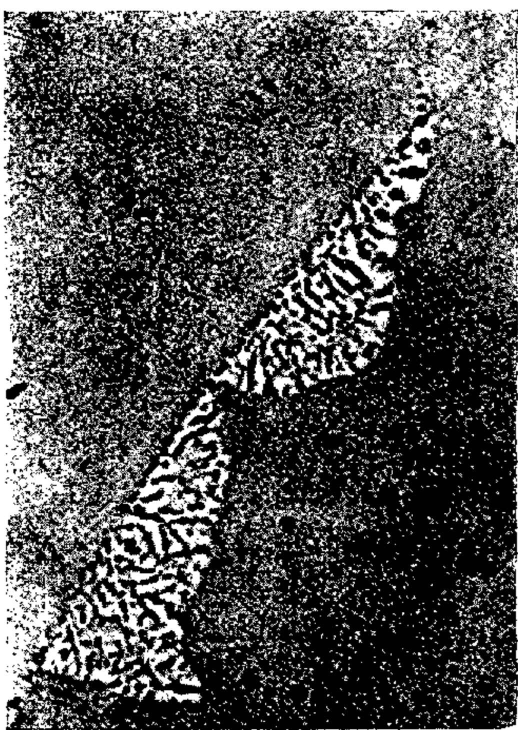


Fig. 1.



Fig. 2.



Fig. 3.

Fig. 1. — Al 6% Cu revenu 21 jours à 150°, polissage électrolytique (× 1000).
Fig. 2 et 3. — RR 57, revenu 56 jours à 300°, polissage électrolytique puis attaque au permanganate.
[Fig. 2 (× 250); Fig. 3 (× 700)].

Les zones sont bordées du côté avançant par une limite nette, en général sinueuse; elles sont presque vides, la dissolution de θ' s'observant souvent déjà en avant de la limite mobile (*fig.* 3), en moyenne jusqu'à une distance de 2 à 3 μ mais exceptionnellement jusqu'à 6 μ. L'action de Na OH à 1 % à 50° leur attribue une teneur en cuivre de 1 à 2 %. Avec le réactif au permanganate ([4]) elles prennent une couleur individuelle correspondant à celle du grain de départ, ce qui démontre l'appartenance au même cristal. Ceci est très net sur les micrographies en couleur et visible sur la figure 3 où les zones ont une teinte plus ou moins foncée rappelant celle du cristal envahisseur, la région vide en avant de la limite mobile gardant la teinte du cristal envahi.

On n'a pas trouvé au microscope optique une seule zone incluse dans un grain, sans contact avec une limite. De même, au microscope électronique, on

---

([4]) Ch. Buckle, Ch. Changarnier et J. Calvet, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 1040.

n'a pas pu déceler la présence dans les cristaux de nouveaux cristallites, dont la formation n'a pas été non plus constatée sur les diagrammes de rayons X.

Les zones restent au moins aussi fréquentes lorsque l'alliage n'a pas été trempé mais refroidi à l'air; leur développement n'est pas davantage empêché par un maintien prolongé à 150° ou à 200° avant le revenu à 300°. Certaines additions font disparaître le « light phenomenon » du RR 57 raffiné. Ainsi, à la dose de 0,05 %, Mg diminue déjà nettement l'importance des zones qu'il élimine à peu près complètement pour une teneur de 0,25 à 0,30 %. Si est très actif aussi, et son action empêchante est déjà totale pour une dose de 0,05 %. Par contre Fe à la concentration de 0,10 % n'a pas d'effet.

En conclusion le « light phenomenon » du RR 57 semble bien être toujours une croissance de grains préexistants et pas du tout une formation de cristallites nouveaux se produisant même à l'intérieur des anciens cristaux par dédoublement de la solution solide sursaturée (fait admis par Gayler pour le 4 % Cu). La présence d'une limite intercristalline (où l'on sait que la diffusion de Cu est beaucoup plus rapide) paraît nécessaire : partant toujours de là; les zones appauvries en Cu se développent, au hasard semble-t-il, d'un cristal dans l'autre (*fig.* 2). Alors que le précipité dans les grains paraît stable dans le réseau même où il s'est formé, il est dissous et bien au devant de la limite de la zone avançante, peut-être parce que celle-ci fait partie d'un autre cristal avec lequel il n'a pas de relation particulière d'orientation. Cette dissolution et la diffusion de Cu en excès, qui a lieu nécessairement puisque les zones sont à peu près vides, sont sans doute plus faciles à la température relativement élevée de 300°.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Sur l'évolution d'une précipitation submicroscopique dans les alliages du type nickel-chrome* 80/20 *aptes au durcissement structural tenaces à chaud.* Note de MM. **Yves Baillie** et **Jean Poulignier**, présentée par M. Pierre Chevenard.

Par microscopie électronique sur répliques indirectes à l'alumine, on a pu montrer comment évolue, au cours du vieillissement, la précipitation fine des alliages réfractaires au nickel-chrome aptes au durcissement structural. La fidélité des répliques a permis de tracer une courbe montrant, pour un temps donné et en fonction de la température, la variation du diamètre moyen des précipités

La méthode des répliques indirectes à l'alumine, développée par Hass et Mc Farland [1] et reprise par Fert et Dargent [2], a été adaptée à l'étude des alliages au nickel-chrome type 80/20, additionnés d'aluminium-titane tenaces à chaud. L'expérience a montré que cette méthode possède, sur les procédés plus

[1] *J. Appl. Phys.*, 21, 1950, p. 435.
[2] *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 1623.

classiques (polystyrol-silice, formvar), divers avantages, dont une fidélité suffisante pour l'étude *quantitative* de la grosseur et de l'abondance des précipitations submicroscopiques en fonction des conditions de traitement thermique.

Les études métallographiques effectuées antérieurement avaient précisé l'évolution de l'alliage au cours du vieillissement et permis de relier celle-ci à des variations de dureté ou de sensibilité à certaines attaques micrographiques spéciales; mais, le microscope optique ne permettait pas, sauf pour des températures excédant 900°, d'observer les précipités eux-mêmes ([3]), ([4]). La micrographie électronique a permis, non seulement de les déceler, mais de préciser l'évolution de leurs diamètre moyen d en fonction des conditions de vieillissement (*fig.* 1).

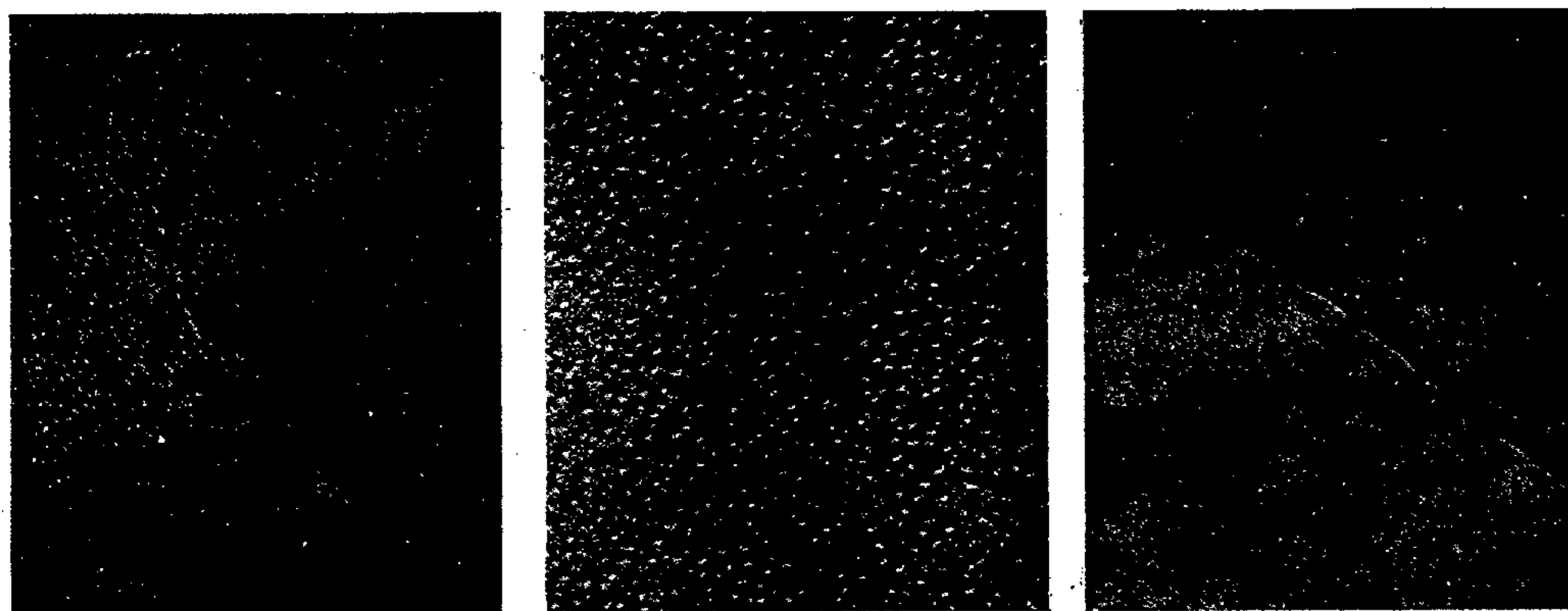


Fig. 1. — Électronographies d'échantillons homogénéisés par hypertrempe, puis vieillis pendant 300 h à des températures respectives de 700°, 750° et 800°C (G = 15 000). (Empreintes sur surfaces polies électrolytiquement.)

Le graphique de la figure 2 montre la variation de $\log_{10} d$ avec θ; la partie linéaire que l'on observe entre 750 et 850° implique une croissance exponentielle des microcristaux; dans ces limites, la fonction $d = 0,28.10^{-4}\, e^{0,0150}$ donne un accord satisfaisant avec les points expérimentaux.

Les particules ont la forme de carrés, rectangles ou losanges à angles arrondis. Elles ne se présentent jamais sous l'aspect de bâtonnets quelle que soit l'orientation du grain; on peut donc penser que les précipités ne sont pas des plaquettes. La courbe de la figure 3 montre comment varie avec la température le nombre n/s de particules par unité d'aire sur le plan de la coupe; l'allure linéaire [fonction $n/s = (-1,13\theta + 920).10^{8}$] ne se conserve que jusque vers 800° C; les précipités se raréfient ensuite rapidement et l'on assiste à la remise en solution.

([3]) Ch. Bückle et J. Poulignier, *Comptes rendus*, **233**, 1951, p. 869.

([4]) J. Poulignier et P. Jacquet, *Revue de Métallurgie*, **49**, 1952, p. 541.

Le raccordement des valeurs numériques de d et n/s aux hautes températures (gros précipités), obtenues par voie optique et par voie électronique, est satisfaisant, compte tenu des erreurs expérimentales inévitables. Les lois de variation de ces mêmes grandeurs en fonction de θ et de t permettraient en

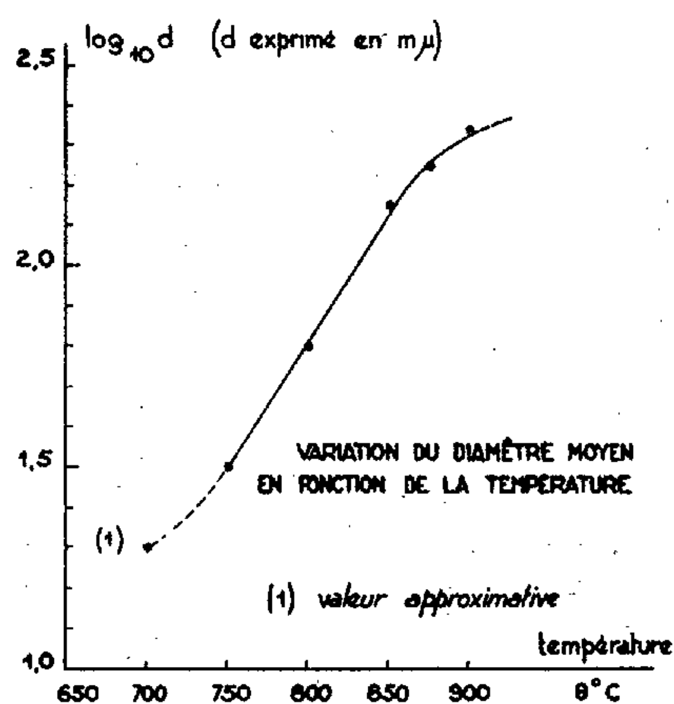


Fig. 2.

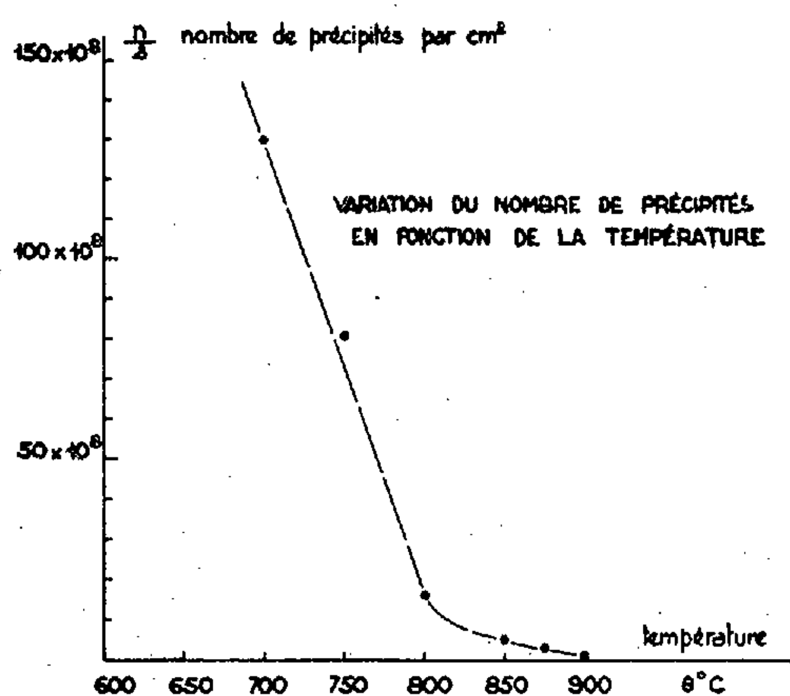


Fig. 3.

principe d'étudier les variations du volume total de précipité si l'on connaissait la distribution statistique exacte des diamètres des précipités; or, celle-ci ne peut être connue qu'indirectement, par la population dans le plan de coupe, au moyen des calculs proposés par Scheil ([5]).

Il est intéressant de rapprocher les résultats ci-dessus de ceux déduits des mesures de dureté et de constater que la partie rectiligne de la courbe $d=f(\theta)$ correspond à une portion de la courbe $H=f(\theta)$, où la dureté décroît linéairement.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation de l'alcool m-méthoxy-benzylique à partir de l'aldéhyde correspondant, par réduction catalytique.* Note (*) de M. **Jacques David**, présentée par M. Marcel Delépine.

Une préparation avec un rendement voisin de la théorie peut être réalisée par hydrogénation en présence de nickel platiné selon la méthode de Delépine et Horeau, à condition de supprimer l'addition d'hydroxyde de sodium.

Nous avons cherché une méthode simple mais donnant de bons rendements pour la préparation de l'alcool *m*-méthoxy-benzylique à partir de l'aldéhyde correspondant. Les recherches de Woodward ([1]) ont abouti

([5]) *Z. Metallkunde*, **28**, 1936, p. 340.

(*) Séance du 6 juillet 1953.

([1]) *J. Amer. Chem. Soc.*, **62**, 1940, p. 1478-1482.

à un mode opératoire donnant un rendement supérieur à 90 % et même quantitatif. Toutefois, il est nécessaire d'utiliser l'oxyde de platine d'Adams dont la préparation est assez délicate (2).

Dans un Mémoire présenté en 1937, à la Société chimique de France, Delépine et Horeau (3) ont recommandé l'hydrogénation à température et pression ordinaires, soit par le nickel, soit par le nickel recouvert de métaux de la famille du platine.

La vitesse de réaction est heureusement influencée par une petite quantité d'hydroxyde de sodium.

Une des applications indiquées concerne la réduction des aldéhydes hydroxy-benzoïques, dont le dérivé méta. Le Mémoire ne traite pas des aldéhydes méthoxy-benzoïques.

Nous nous sommes proposé d'essayer l'application de cette dernière méthode à l'aldéhyde *m*-méthoxy-benzoïque.

Si l'on emploie le nickel de Raney seul, activé par lavage à la soude, d'abord à température et pression ordinaires, puis sous une pression progressivement élevée jusqu'à 55 kg. on ne parvient pas à isoler l'alcool.

La même réaction à température et pression ordinaires, faite avec le nickel recouvert de platine et en présence d'une petite quantité de soude, nous a donné un rendement de 68 % en produit pur.

En répétant cette dernière réaction sous pression d'environ 45 kg, nous avons obtenu un rendement en produit pur de 82 % après un temps de réduction de 15 à 20 mn. Toutefois, après séparation de l'alcool, il reste une petite quantité d'acide *m*-méthoxy-benzoïque représentant 4 % de la quantité d'aldéhyde mis en œuvre.

Tout se passe comme si la soude ajoutée amorçait une réaction de Cannizaro; cette hypothèse est appuyée par le fait qu'une cannizarisation croisée de l'aldéhyde *m*-méthoxy-benzoïque et de l'aldéhyde formique donne de très bons rendements (jusqu'à 80 % d'alcool *m*-méthoxy-benzylique).

Nous avons finalement éliminé la soude et sommes arrivé au mode opératoire décrit ci-après qui nous a donné toute satisfaction.

Mode opératoire. — Nous avons activé 32,5 g d'alliage de nickel-aluminium préparé selon Raney, d'après la technique de Delépine et Horeau et en suivant scrupuleusement leur mode opératoire.

Toutefois, nous avons modifié légèrement la fin de l'opération en arrêtant les lavages pour rester en milieu alcalin; le catalyseur est mis alors en suspension dans 110 ml d'eau et on ajoute 2 ml de lessive de soude à 36° Baumé.

---

(2) *Organic syntheses*, Collectives, **1**, 2e édit., Wiley, New-York.

(3) *Bull. Soc. Chim.*, **4**, 1937, p. 32-39.

On agite vivement et verse en l'espace de 10 à 15 mn une solution de 1,30 g de tétrachlorure de platine dans 1300 ml d'eau.

On décante la liqueur surnageante et lave avec trois fois 220 ml d'eau, deux fois avec 200 ml d'éthanol à 96° et enfin, une fois avec 200 ml d'éthanol absolu.

Le catalyseur est transvasé dans l'appareil à hydrogénation avec 100 g d'aldéhyde *m*-méthoxy-benzoïque et 500 ml d'éthanol absolu.

Après avoir purgé l'appareil, on porte à une pression de 45 à 50 kg; l'agitateur est mis en marche; quand la pression est tombée vers 30 kg, une nouvelle addition d'hydrogène est faite pour l'élever à 50 kg. La réduction est achevée en 25 mn, soit un peu plus longue qu'en présence de soude.

On distille d'abord l'éthanol puis l'alcool *m*-méthoxy-benzylique dont on obtient 98 g ayant un point d'ébullition de 136° sous 9,5 mm; soit un rendement de 97 %.

CHIMIE ORGANIQUE. — *L'absorption dans l'ultraviolet moyen de quelques isoxazols, isoxazolones et pyrazolones.* Note (*) de M. **Peter G. Dayton**, présentée par M. Marcel Delépine.

La substitution du groupement NH par O dans les pyrazols et pyrazolones produit parfois un effet bathochrome. Suivant le solvant on observe un changement considérable de l'absorption pour les azolones.

A la suite d'une étude sur l'absorption dans l'ultraviolet moyen des pyrazols ([1]) il m'a paru intéressant de voir si l'introduction d'un O à la place de NH produisait un effet bathochrome quand on passe des pyrazols aux isoxasols et des pyrazolones-5 aux isoxazolones-5. Comme dans d'autres séries j'ai observé cet effet dans certains cas.

Sur la figure 1 sont tracées les courbes d'absorption des isoxazols suivants : diméthyl-3,5 (courbe 1); méthyl-3 tert. but.-5 (courbe 2); acide diméthyl-3,5 carboxylique-4 (courbe 3); ester phényl-5 carboxylique-3 (courbe 4). Le tert. but.-5 isoxazol absorbe comme le diméthyl-3,5 isoxazol et le diisoxazolyl de Claisen ([2]) (courbe 5) absorbe dans la région des isoxazols.

Sur la figure 2 sont tracées les courbes d'absorption des pyrazolones-5 suivantes : tert. but.-3 $C_7H_{12}ON_2$, F 210° (alcool dilué) $É_{760}$ 285° ([3])(alcool, courbe 1)

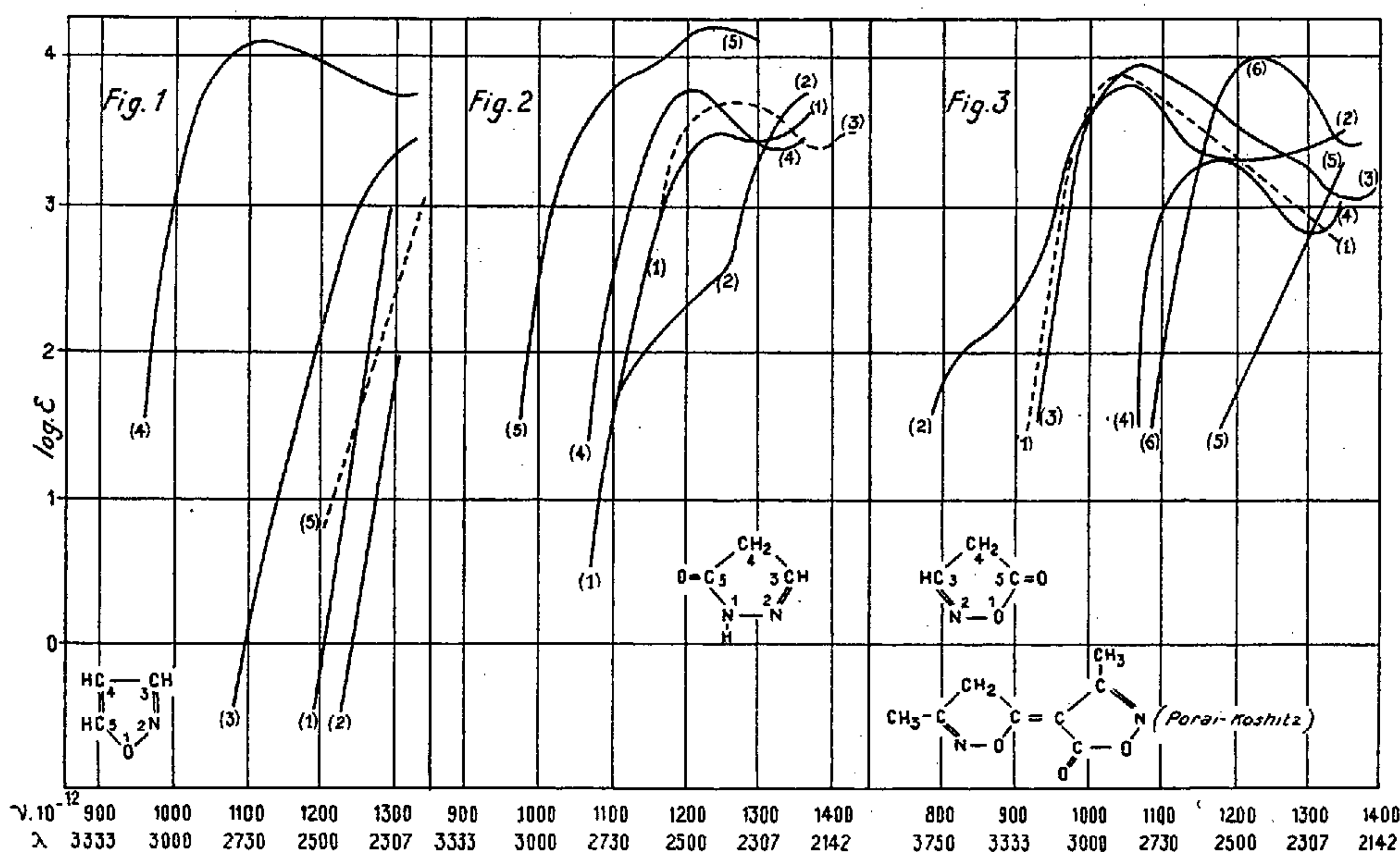
(*) Séance du 6 juillet 1953.

([1]) Dayton, *Comptes rendus*, **236**, 1953, p. 2515.

([2]) Justoni, *Gazz.*, **70**, 1940, p. 796.

([3]) Le triméthylacétylacétate d'éthyle servant comme matière première peut être préparé par la réaction de Haller et Bauer à partir de la pinacoline et du chlorocarbonate d'éthyle au sein du benzène à chaud (Rdt 30 %).

(éther, courbe 2); méthyl-3 (4) eau, courbe 3) triméthylène (courbe 4); et phényl-1 tert. but.-3 (courbe 5). L'absorption de la méthyl-3 éthyl-4 et de la méthyl-4 pyrazolone-5 (4) est la même que celle de la triméthylène pyrazolone-5. Des effets bathochromes similaires ont été observés (4) pour les pyrazolones-5 carbonamides-1. L'absorption de la phényl-1 méthyl-3 pyrazolone-5 (5) est la même que celle de la phényl-1 tert. but.-3 pyrazolone-5.



Sur la figure 3 sont tracées les courbes d'absorption de la « méthyl isoxazolone-5 » (6), (7) (alcool, courbe 1) (éther, courbe 2) (NaOH N/20, courbe 3) et de la tert. but.-3 isoxazolone-5 (alcool, courbe 4) (cyclohexane, courbe 5) (NaOH N/20, courbe 6). Tandis que le spectre de la « méthyl isoxazolone-5 » n'est pas en désaccord avec la structure proposée (7), l'analyse indique la formule $C_8H_{10}O_4N_2$.

Les importants effets hypsochromes observés pour les azolones ne me semblent pas être dus seulement à un effet de solvant, mais aussi à une tautomérie.

---

(4) Demeilliers, *Thèse de Doctorat*, Paris, 1939.

(5) Biquard et Grammaticakis, *Bull.* (4), 8, 1941, p. 254.

(6) Hantzsch, *Ber.*, 24, 1891, p. 496.

(7) Porai-Koshitz et Chromow, *J. gen., Chim.* 72, 1940, p. 557. Contrairement à ces auteurs j'ai pu facilement préparer ce produit en modifiant le début de la synthèse de Hantzsch. On fait couler rapidement et simultanément (à des vitesses sensiblement égales, de la soude et du chlorhydrate d'hydroxylamine neutralisé sur l'acétylacétate d'éthyle à la température ordinaire. Il faut éviter un échauffement excessif. On laisse reposer 4-6 h, acidifie, et dilue par son volume de glace. On recristallise dans 50-70 fois son volume d'eau et continue la purification suivant Hantzsch.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action de l'aldéhyde benzoïque sur divers polyols en présence d'échangeurs de cations.* Note de MM. **Pierre Mastagli, Zafiri Zafiriadis** et Mlle **Germaine Lagrange**, présentée par M. Marcel Delépine.

D'après le présent travail, les échangeurs de cations se sont montrés catalyseurs de la formation d'hétérocycles (acétals) à partir d'un mélange d'aldéhyde benzoïque et de quelques polyols.

Dans une Note précédente, nous avons étudié l'action des échangeurs de cations sur l'aldéhyde benzoïque en présence d'alcools aliphatiques ([1]).

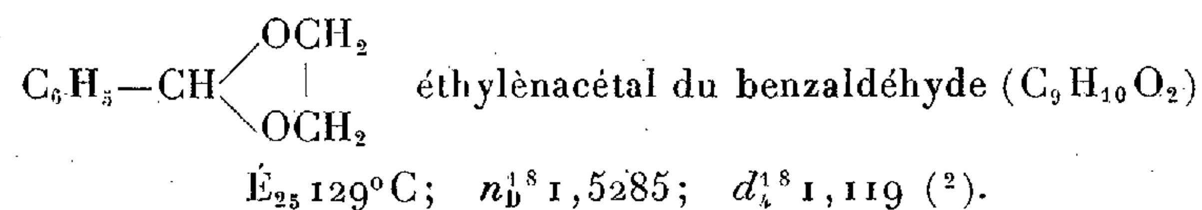
Dans le présent travail, nous avons étudié l'action des échangeurs de cations sur un mélange d'aldéhyde benzoïque et successivement l'éthylène-glycol, le butane-diol-1.3 et la glycérine.

Nous avons constaté que la présence d'échangeurs de cations favorise la formation d'hétérocycles, la réaction se faisant sur toutes les fonctions alcools des polyols.

Pour l'éthylène-glycol et le butane-diol-1.3, il faut une molécule d'aldéhyde benzoïque pour une molécule de glycol. Pour la glycérine, il faut trois molécules d'aldéhyde benzoïque pour deux molécules de glycérine.

Résultats. — *Éthylène-glycol.* — 30 g d'aldéhyde benzoïque, 18 g d'éthylène-glycol sont chauffés en présence de 10 g d'échangeurs de cations (du type résine phénolique sulfonée) au bain d'huile à 140-150° jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de vapeur d'eau (3 à 4 h). On filtre pour enlever l'échangeur et l'on sépare le produit hétérocyclique formé par distillation sous vide. Rendement de l'ordre de 20 %.

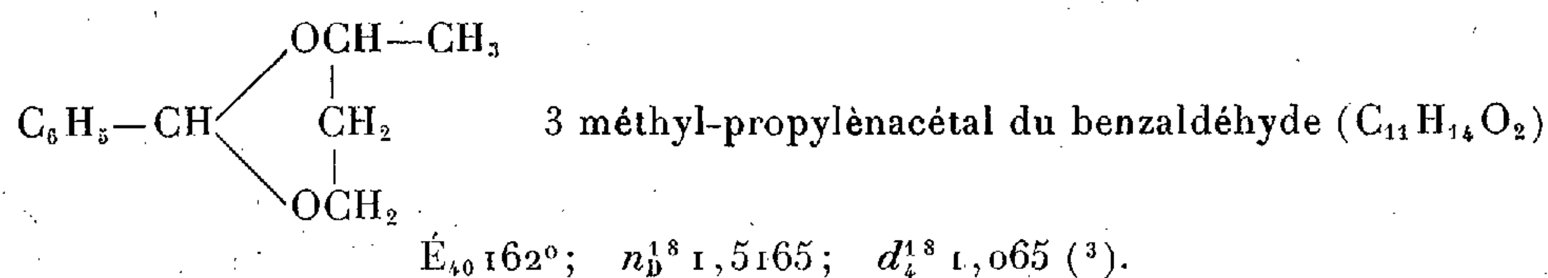
Corps obtenu :



$É_{25}$ 129° C; n_D^{18} 1,5285; d_4^{18} 1,119 ([2]).

Butane-diol 1.3. — On chauffe 30 g d'aldéhyde benzoïque, 30 g de butane-diol-1.3, 10 g d'échangeurs de cations et l'on extrait de la même manière que précédemment.

Corps obtenu :



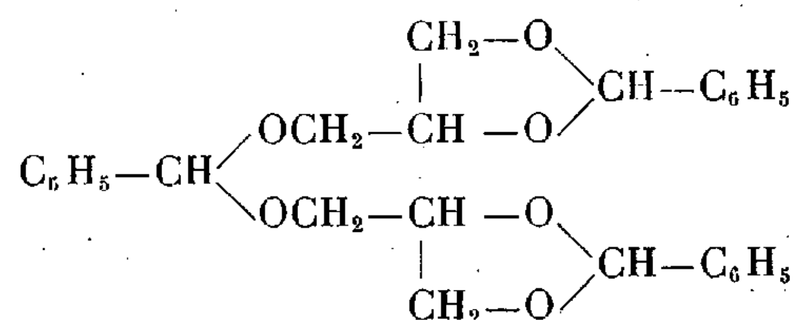
$É_{40}$ 162°; n_D^{18} 1,5165; d_4^{18} 1,065 ([3]).

([1]) Lagrange, Mastagli et Zafiriadis, *Comptes rendus*, **236**, 1953, p. 616.

([2]) Hibbert et Timm, *Am. Soc.*, **46**, 1924, p. 1286.

([3]) Franck et Gigerl, *Monatshefte für Chemie*, **49**, 1928, p. 16.

Glycérine. — On chauffe 30 g d'aldéhyde benzoïque, 20 g de glycérine, 10 g d'échangeurs de cations. On isole de la même façon un produit dont l'analyse cadrerait avec la formule brute de ($C_{27}H_{28}O_6$) et auquel on pourrait attribuer la structure suivante :



benzyl di (oxyméthylène diéthylènacétal du benzaldéhyde)

	Analyse	
	calculé.	trouvé.
C %	72,32	72,11
H %	6,25	6,13

$\acute{E}_2 210°$; n_D^{18} 1,5455; d_4^{18} 1,218.

Conclusions. — 1° La présence de l'échangeur de cations catalyse la formation des hétérocycles. En effet, les mêmes corps chauffés comme précédemment mais sans la présence d'échangeurs de cations ne réagissent pas.

2° Comme pour la formation d'acétals à partir des alcools aliphatiques, *il ne se forme pas de résines.* Donc, la partie du polyol et de l'aldéhyde qui n'a pas réagi peut être récupérée et l'on peut recommencer l'opération avec une nouvelle quantité d'échangeur.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'hydrogénation de deux bistéroïdes formés au cours de la réaction de Salkowski du cholestérol.* Note de MM. **Jean Chopin**, **Raymond Dulou** et **Yves Raoul**, présentée par M. Marcel Delépine.

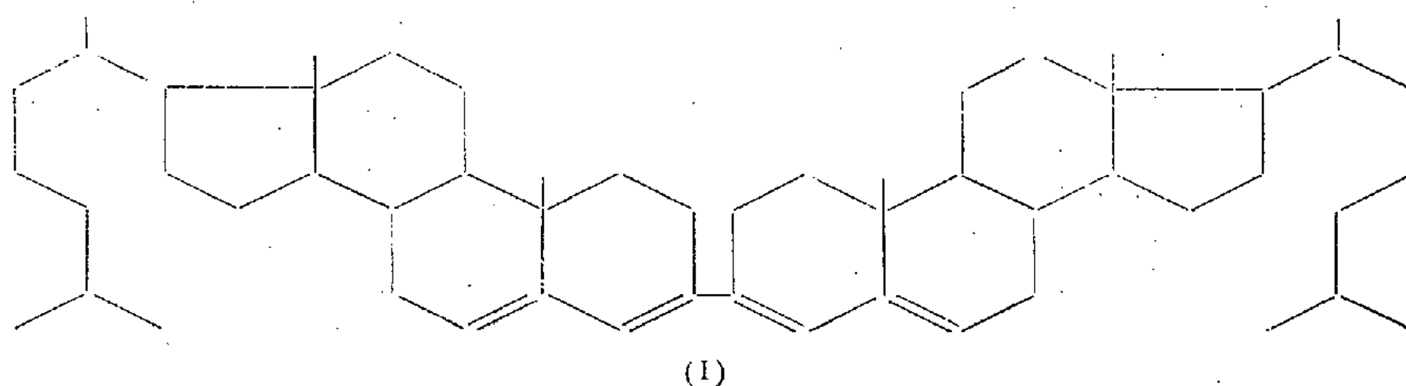
Dans une précédente Communication ([1]), nous avions montré que l'action de l'acide sulfurique concentré sur une solution chloroformique de cholestérol (réaction colorée de Salkowski) donne naissance, entre autres produits, à deux hydrocarbures bistéroïdes insaturés, de formule $C_{54}H_{86}$ ou $C_{54}H_{88}$, dénommés « corps 280 » et « corps 312 » suivant la longueur d'onde respective en mμ de leur maximum d'absorption dans l'ultra-violet.

Nous avions alors identifié le corps 312 avec le 3-3′ bi-Δ 3.5 cholestadiényle (I), obtenu précédemment ([2]) par déshydratation du pinacol de la Δ 4-choles-

([1]) R. Dulou, J. Chopin et Y. Raoul, *Bull. Soc. Chim.*, **18**, (5), 1951, p. 616.

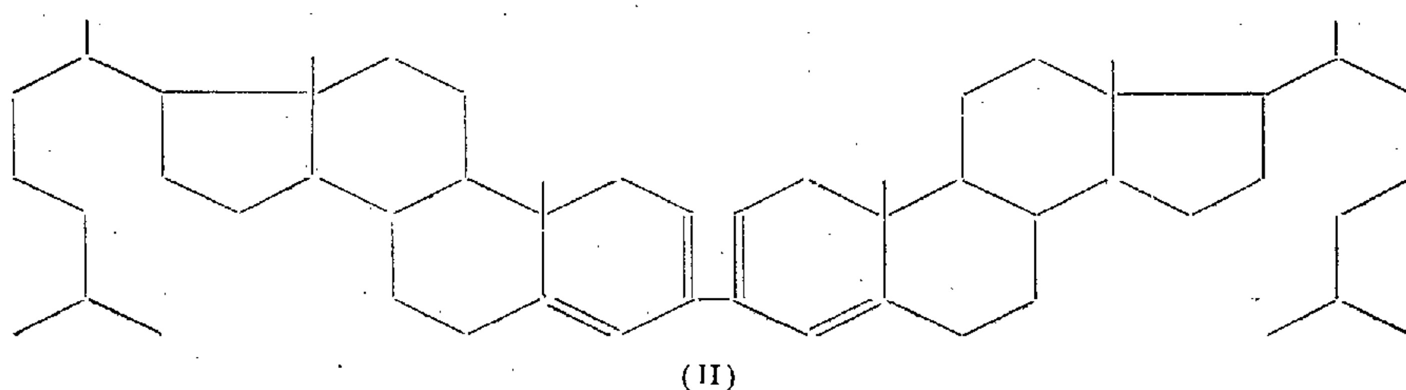
([2]) Windaus, *Ber.*, **39**, 1906, p. 518.

ténone-3



(I)

Pour le corps 280, nous avions proposé, sur la base de nombreuses analogies physico-chimiques, la formule (II) correspondant au 3.3'-bi-Δ 2.4-cholestadiényle



(II)

La solubilité extrêmement faible des corps « 312 » et « 280 » dans la plupart des solvants rend très difficile l'étude de leur structure. Toutefois, nous avons pu obtenir par hydrogénation catalytique dans le cyclohexane à 50-60° en présence de platine Adams deux hydrocarbures saturés isomères $C_{54}H_{94}$, aussi bien à partir du « corps 280 » que du corps « 312 ».

Ces deux hydrocarbures saturés sont séparables par leur différence de solubilité dans le chloroforme. Après filtration à chaud, puis évaporation du cyclohexane, le produit d'hydrogénation est repris dans le chloroforme bouillant. Par refroidissement se séparent des paillettes brillantes, F (en capillaire scellé) = 418-420° (corrigé), de pouvoir rotatoire trop faible pour être mesuré à la concentration maximum possible.

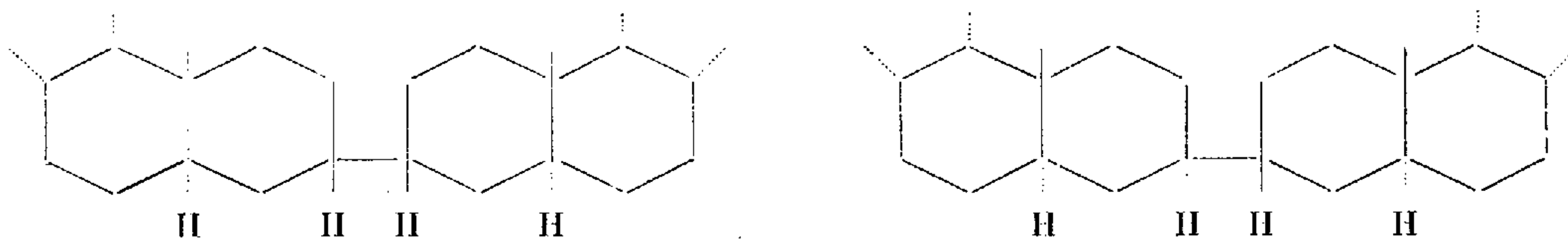
Analyse : trouvé C % : 87,29; 87,27; H % : 12,86; 12,88; calculé pour $C_{54}H_{94}$: C % : 87,25; H % : 12,75.

Par évaporation lente des eaux mères, se forment de longues aiguilles, F (en capillaire scellé) = 399°-410° (corrigé), $[\alpha]_j^{19°} = +38°$ ($CHCl_3$).

Analyse : trouvé C % : 87,10; 87,05; H % : 12,35; 12,17.

L'hydrogénation des quatre doubles liaisons du corps « 312 » (I) fait apparaître quatre carbones asymétriques en 3, 5, 3' et 5', mais comme dans la série des stérols simples, les diènes 3.5 conduisent en milieu neutre au cholestane, nous pouvons admettre qu'il en est de même dans la série des bistéroïdes et les deux produits isolés pourraient correspondre aux deux

bicholestanes isomères différant par la configuration des carbones 3 et 3′ :



L'isomère de pouvoir rotatoire nul est probablement identique au 3.3′-bicholestane obtenu par hydrogénation catalytique du 3.3′-bicholestéryle et de (I) par Squire ([3]).

L'identité des produits d'hydrogénation des corps 280 et 312 établit désormais en toute certitude le squelette carboné du corps 280 et confirme l'hypothèse que nous avions précédemment émise à ce sujet, l'emplacement des doubles liaisons restant encore à démontrer sans équivoque.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Formation d'acides* R′R″ArC—COOH *par déshalogénation alcaline ou argentique des cétones* R′R″CCl—CO—Ar. Note de Mlle **Henriette Larramona**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'action des alcalis sur les cétones α-chlorées (I) R′R″CCl—CO—Ar conduit en milieu hydroalcoolique à la formation des cétols correspondants, en milieu anhydre à la formation partielle d'acides transposés. La déshalogénation par les sels d'argent et de mercure conduit dans tous les cas à la formation simultanée de cétol et d'acide transposé. La proportion d'acide formé varie en fonction de R′ et R″.

En poursuivant l'étude des cétones α-chlorées du type (I) R′R″CCl—CO—Ar [Ar=C_6H_5, R′=R″=CH_3 ou C_2H_5 et R′=C_2H_5, R″=C_3H_7 ([1])] nous avons examiné le comportement de ces cétones vis-à-vis des alcalis, dans diverses conditions, et vis-à-vis des réactifs électrophiles tels que les sels d'argent et de mercure. Nous avons mis en évidence les faits suivants : La déshalogénation alcaline en milieu hydroalcoolique, dans tous les cas, conduit à la formation du cétol correspondant [schéma (I*a*)]. Par contre, la déshalogénation par la soude ou la potasse anhydre en présence de solvant hydrocarboné à chaud conduit à la formation d'une faible quantité d'acide par une réaction de transposition [schéma (I*b*)]. Ce résultat indique que la transposition de Faworsky est plus générale qu'on ne le supposait.

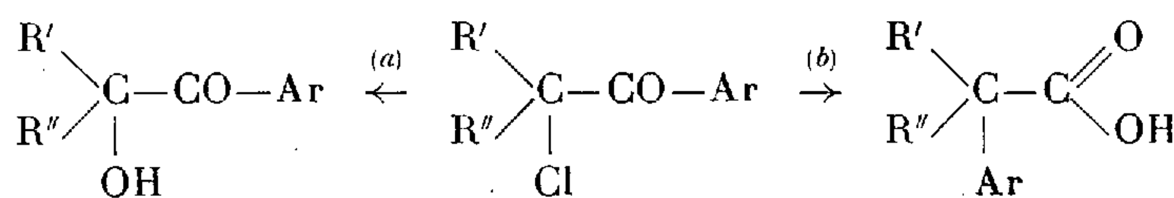


Schéma I.

([3]) *J. Am. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 2586.

([1]) H. Larramona, *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 849; 235, 1952, p. 66.

La déshalogénation de cétones (I) par les sels d'argent et de mercure conduit dans tous les cas à la formation simultanée d'acide transposé [schéma (II*b*)] et de cétol non transposé [schéma (II*a*)] ([2]). La proportion de ces deux produits n'est pas influencée par la nature du cation (Ag^+ ou Hg^+) par contre, elle est conditionnée par les vitesses relatives des réactions (*a*) et (*b*) qui dépendent de la nature des radicaux substituants R′, R″. En effet, la proportion d'acide, obtenu par l'action tant de l'acétate que de l'oxyde ou du nitrate d'argent,

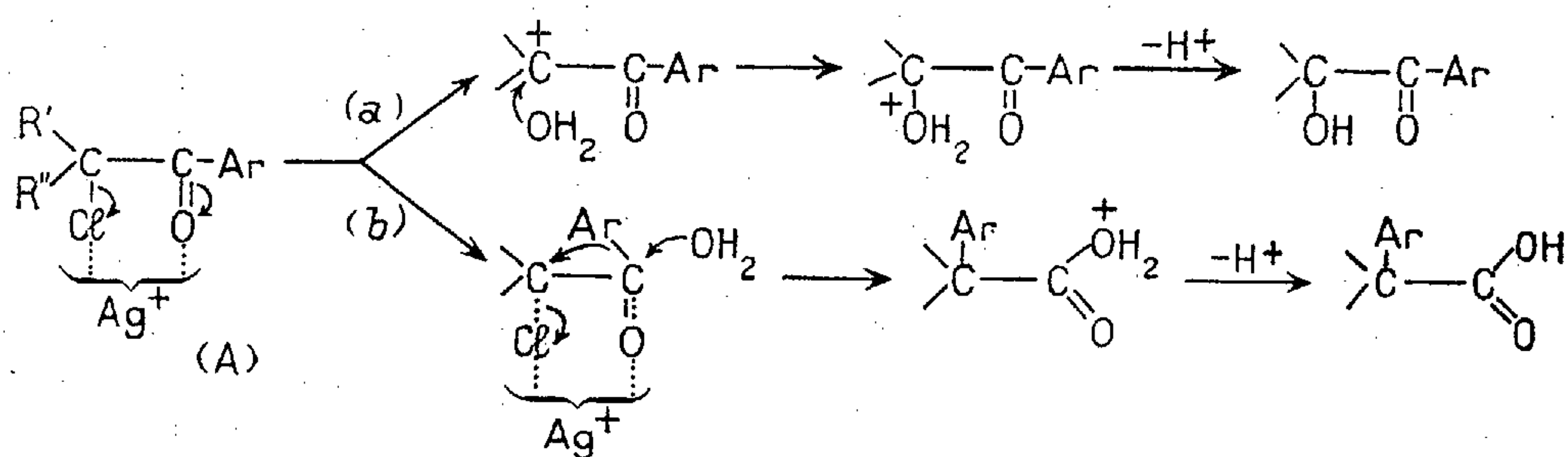


Schéma II.

diminue avec l'augmentation du poids moléculaire des radicaux R′, R″. Cette diminution est particulièrement marquée lorsque l'on passe du radical méthyle au radical éthyle. Le mécanisme de la déshalogénation électrophile des cétones α-halogénées proposé par B. Tchoubar ([3]) est susceptible de donner une explication satisfaisante de l'influence exercée par les radicaux R′, R″ sur les vitesses relatives des réactions (*a*) et (*b*). L'ion électrophile Ag^+ (ou Hg^+) intervient en tant qu'inducteur d'ionisation de la fonction chlore et de la fonction carbonyle en donnant lieu à la formation d'un complexe intermédiaire (A). La formation d'acide (*b*) qui résulte de la fixation d'eau sur le carbone du carbonyle a une vitesse v_b qui est fonction de la réactivité du carbonyle. Or on sait que celle-ci est sensible aux effets stériques de radicaux voisins. Dans le cas particulier des cétones chlorées (I) les radicaux R′, R″ créent un encombrement qui influence la vitesse de la réaction (*b*) en la diminuant. Par ailleurs, diverses études sur la vitesse d'ionisation d'halogénures tertiaires RRRCCl [solvolyse ([4]) ou hydrolyse en présence de sels d'argent ([5])] ont montré que celle-ci augmente notamment lorsque les radicaux méthyle sont remplacés par des homologues supérieurs. Par conséquent, on est en droit de supposer que dans la molécule de cétone halogénée (I), le rapport des vitesses v_a/v_b des réac-

([2]) Les produits carbonylés résultant de la déshalogénation argentique et mercurielle sont constitués par un mélange de cétol et de produits de coupure.

([3]) *Comptes rendus*, **235**, 1952, p. 720.

([4]) E. D. Hughes, *Quarterly Rev.*, 5, 1951, p. 245 et p. 269.

([5]) Ch. Prévost et Singer, *Bull. Soc. Chim.*, **17**, 1950, p. 1068; Ch. Prévost, *Comptes rendus*, **236**, 1953, p. 288.

tions (*a*) et (*b*) augmente tout particulièrement lorsque les radicaux substituants méthyle ($R' = R'' = CH_3$) sont remplacés par les radicaux éthyle ou propyle. Ceci correspond à une diminution de la proportion d'acide formé.

PARTIE EXPÉRIMENTALE. — 1° *Action d'un excès de potasse hydroalcoolique normale.* — A froid : la chloro-1 méthyl-1 éthylphénylcétone conduit au cétol correspondant (6). La chloro-1 éthyl-1 propylphénylcétone conduit à l'hydroxy-1 éthyl-1 propylphénylcétone $É_{25}$ 147-149°; n_D^{23} 1,5215 [semi-carbazone F 196-197° (bloc)]. La chloro-1 éthyl-1 butylphénylcétone conduit à l'hydroxy-1 éthyl-1 butylphénylcétone $É_{23}$ 147-148°; n_D^{21} 1,5120 [semi-carbazone F 163-164° (bloc)]. Dans tous les cas, les rendements sont théoriques.

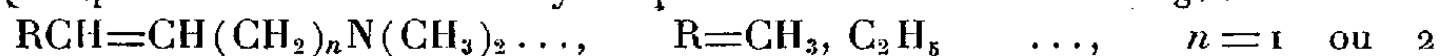
2° *Action des alcalis solides, en excès dans le cyclohexane.* — A froid : la chloro-1 méthyl-1 éthylphénylcétone conduit après 48 h d'agitation à la formation de produits carbonylés qui ne sont ni le cétol, ni la cétone éthylénique, et qui semblent être des produits de coupure. Signalons que certains auteurs (6) ont obtenu dans les mêmes conditions le cétol à partir de la cétone bromée correspondante.

A chaud : la chloro-1 méthyl-1 éthylphénylcétone, la chloro-1 éthyl-1 propylphénylcétone et la chloro-1 éthyl-1 butylphénylcétone conduisent respectivement à la formation de 3, 10 et 10 % d'acide transposé F 77-78° (6), F 93° (7) et F 72-74°, ceux-ci sont accompagnés de produits carbonylés non identifiés.

3° *Action des sels d'argent et de mercure.* — La chloro-1 méthyl-1 éthylphénylcétone, la chloro-1 éthyl-1 propylphénylcétone et la chloro-1 éthyl-1 butylphénylcétone chauffées 100 h à reflux en présence d'un excès de réactif en solution hydrodioxanique conduisent respectivement à la formation de 70, 40 et 30 % d'acides transposés et de 30, 60 et 70 % de cétols correspondants.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur les composés aminés éthyléniques* cis *et* trans. Note de M. **Martin Olomucki**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Quelques amines tertiaires éthyléniques *cis* et *trans* de formule générale :



$RCH{=}CH(CH_2)_nN(CH_3)_2\ldots,\quad R{=}CH_3,\ C_2H_5\quad \ldots,\quad n = 1$ ou 2

ainsi que les deux stéréoisomères du diméthylamino-1 butène-2 *ol-4* ont été synthétisés et leurs propriétés comparées.

En vue d'étudier l'influence d'une liaison multiple sur le comportement chimique, physique et pharmacologique d'amines tertiaires et de sels d'ammonium quaternaires, Marszak et ses collaborateurs (1) ont réalisé la synthèse de nombreux composés acétyléniques et éthyléniques, dans lesquels la liaison non saturée se trouve en diverses positions aussi bien vis-à-vis de la fonction azotée, que vis-à-vis d'autres fonctions éventuellement présentes dans la molécule. L'étude pharmacologique de ces composés a mis en évidence l'influence favorable de la triple liaison sur

(6) A. C. Cope et S. Graham, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 4702.

(7) Bodroux, *Bull. Soc. Chim.*, 7, 1910, p. 847.

(1) Marszak, Jacob, Epsztein et Olomucki, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 246 et publications précédentes de 1950, 1951 et 1952.

le développement de certaines propriétés (exaltation de l'activité muscarinique).

D'après le comportement des composés éthyléniques déjà essayés ([1]) la double liaison ne semble pas exercer la même action que la triple. Parmi ces produits, ceux qui contiennent la fonction éthylénique au milieu de la chaîne ont été préparés par semi-hydrogénation catalytique des composés acétyléniques correspondants et, de ce fait, possèdent vraisemblablement la structure *cis*; l'étude parallèle des isomères *trans* s'imposait.

Aucun terme de cette dernière série n'était à notre connaissance décrit lorsque nous avons entrepris ce travail. Récemment Campbell, Fatora et Campbell ([2]) ont signalé la préparation du *trans*-diméthylamino-1 heptène-2.

Dans cette Note nous indiquerons la synthèse et les propriétés des stéréoisomères *cis* et *trans* de quelques amines et d'un amino-alcool éthylénique contenant la double liaison en diverses positions, ainsi que des composés d'ammonium quaternaires correspondants.

Comme matières premières pour ces systèmes, nous avons utilisé les amines tertiaires et les composés d'ammonium quaternaires préparés antérieurement dans notre laboratoire ([3]), ([4]). Le diméthylamino-1 butyne-2 *ol*-4 a pu être obtenu par une nouvelle voie : action de la diméthylamine en solution éthérée sur le chloro-1 butyne-2 *ol*-4, lui-même préparé selon les indications de Whiting ([5]).

Les composés éthyléniques *cis* à fonction amine tertiaire ont été préparés par semi-hydrogénation catalytique des bases acétyléniques correspondantes en présence de palladium sur alumine, méthode déjà signalée par nous précédemment pour la synthèse de certains de ces produits. Les isomères *trans* ont été préparés à partir des mêmes composés acétyléniques en employant comme agent réducteur le sodium dans l'ammoniac liquide, technique due à Campbell et Eby ([6]). Les sels d'ammonium ont été obtenus soit par iodométhylation des bases tertiaires, soit directement par semi-hydrogénation des composés acétyléniques correspondants ([3]), ([7]). Les produits ainsi préparés et leurs propriétés sont indiqués dans le tableau ci-après.

On remarquera que les points d'ébullition des isomères *cis* et *trans* sont très rapprochés. Les indices de réfraction accusent de légères différences, qui toutefois ne présentent aucun caractère de régularité. Par contre, la densité de tous les composés éthyléniques *trans* est inférieure à celle

---

([2]) *J. Org. Chem.*, **17**, 1952, p. 1141.
([3]) Marszak et Marszak-Fleury, *Bull.*, 1950, p. 1305.
([4]) Marszak et Epsztein, *Bull.*, 1952, p. 441.
([5]) Fraser et Raphaël, *J. Chem. Soc.*, 1952, p. 227.
([6]) *J. Amer. Chem. Soc.*, **63**, 1941, p. 216 et 2683.
([7]) Epsztein, Olomucki et Marszak, *Bull.*, 1952, p. 777.

des isomères *cis* correspondants. Des différences très nettes sont observées pour les points de fusion de sels d'ammonium quaternaire dérivés des amines étudiées, le composé *trans* fondant à une température plus élevée que son isomère *cis*, sauf dans le cas de l'aminoalcool. Des mesures de pK montrent que les composés *cis* sont des bases légèrement plus faibles que les composés *trans* correspondants (différence de 0,2 unité environ).

Produit.		Ébullition.		d_{20}^{20}.	Dérivé iodométhylé (F°C).
C_4H_9CH $=CHCH_2N(CH_3)_2$	*cis* (3)....	77°/38 mm	n_D^{16} 1,4360	0,7760	116
	trans (2)...	70°-70°,5/25 mm	n_D^{16} 1,4335	0,7710	170
CH_3CH $=CH(CH_2)_2N(CH_3)_2$	*cis*.......	60°/80 mm	n_D^{18} 1,4275	0,7746	214
	trans.....	61°/85 »	n_D^{18} 1,4250	0,7701	267
C_2H_5CH $=CH(CH_2)_2N(CH_3)_2$	*cis*.......	61°/45 »	n_D^{16} 1,4300	0,7808	165
	trans.....	73°/60 »	n_D^{16} 1,4310	0,7780	193-194
$HOCH_2CH$ $=CHCH_2N(CH_3)_2$	*cis* (3) ...	85°/15 »	n_D^{15} 1,4655	0,9171	98
	trans.....	73°/ 2 »	n_D^{15} 1,4640	0,9156	85-86

La fréquence Raman caractéristique de la double liaison se place pour le *cis*-diméthylamino-1 heptène-2 (tF) et pour le *cis*-diméthylamino-1 hexène-3 (F) à 1665 cm^{-1}, et pour leurs isomères *trans* (respectivement tF et F) à 1675 cm^{-1}. Cette étude est poursuivie.

MINÉRALOGIE. — *Sur les conditions de cristallisation des minéraux kaoliniques dans le sidérolithique d'Aquitaine.* Note de M. **Georges Kulbicki**, transmise par M. Albert Michel-Lévy.

Les argiles du sidérolithique de transport d'Aquitaine sont constituées essentiellement de kaolinites sédimentaires dans lesquelles nous trouvons fréquemment trois minéraux secondaires : dickite, kaolinite et halloysite. L'observation des gisements et des plaques minces montre qu'ils résultent tous de recristallisations à partir de solutions ou de gels silico-alumineux provenant de l'attaque des kaolins sédimentaires par des eaux sulfuriques [1]. Ces solutions ou ces gels ont, en général, recristallisé à proximité, parfois au sein même des niveaux où ils ont pris naissance.

Il nous a paru intéressant de rechercher les facteurs qui orientent la cristallisation vers l'un ou l'autre des trois minéraux cités.

1. *Genèse de la dickite.* — Nous avons trouvé de la dickite dans certains niveaux bitumeux et hyperalumineux de la région de Montguyon (Charente).

---

[1] L'acide sulfurique résulte de l'oxydation de pyrites sédimentaires contenues dans l'argile.

Elle forme, comme la kaolinite, des empilements vermiculaires de plaquettes et s'en distingue par son signe optique positif.

Le kaolin, brun et isotrope, qui contient ces vermicules, renferme également de très nombreuses paillettes d'hydrargillite. L'observation en plaques minces d'échantillons provenant des différents horizons des gisements nous a montré que *la dickite n'existe que dans les niveaux à hydrargillite* tandis que, dans les zones peu ou pas alumineuses, les recristallisations ont donné seulement des vermicules de kaolinite.

Il semble donc qu'il y ait un lien entre la recombinaison de la silice et de l'alumine en dickite et la présence de feuillets d'hydrargillite. Nous pensons que, par fixation de silice sur les couches superficielles de l'hydrargillite, le réseau de ce minéral a servi de germe à l'édification du réseau kaolinique : il s'est formé de la dickite dont le réseau prolonge pratiquement celui de l'hydrate d'alumine ([2]). Par contre, en l'absence d'hydrargillite, il s'est formé de la kaolinite par le même processus que dans les exemples suivants.

2. *Genèse de la kaolinite.* — La kaolinite de formation secondaire est très fréquente dans les formations sidérolithiques au voisinage des niveaux pyriteux. Elle possède le faciès vermiculé classique.

L'observation de très nombreuses plaques minces nous a conduit à lier sa présence à celle de micas blancs détritiques. Ces derniers existent en proportions variables dans presque tous les niveaux des formations sidérolithiques. Dans les zones à vermicules, toutes les particules micacées visibles au microscope servent de base à des cristaux de kaolinite : à leurs deux extrémités, les lamelles de clivage sont ouvertes en éventail et des vermicules s'y sont développées. L'extinction simultanée des deux minéraux dans toutes leurs plages (en particulier celles qui sont parallèles à p) indiquent que leur accolement est épitaxique. Nous avons observé fréquemment ce phénomène dans d'autres formations que le sidérolithique, en particulier dans plusieurs niveaux de tonstein du bassin houiller de Carmaux.

Dans cette épitaxie, le rôle du mica n'est pas d'orienter simplement le réseau de la kaolinite. S'il en était ainsi, on pourrait voir, aussi bien, des vermicules se développer à partir de clivages de micas trioctaédriques comme la biotite, ce que nous n'avons jamais observé. Nous pensons que, dans le milieu acide de la roche, la muscovite est transformée superficiellement en kaolinite qui sert elle-même de point de départ aux cristal-

---

([2]) Rappelons que l'hydrargillite et la dickite sont monocliniques avec $\beta = 85°29'$ pour la première, $\beta = 83°11'$ pour la seconde, alors que la kaolinite est triclinique avec $\alpha = 91°8'$, $\beta = 104°5'$; *Cf.* G. W. Brindley, *X-Ray Identification and crystal structures of clay minerals*, London, 1951.

lisations. (On sait que les micas alumineux s'altèrent facilement en kaolinite; chimiquement, ce sont d'ailleurs les seuls qui puissent le faire.)

3. *Genèse de l'halloysite.* — L'halloysite des formations sidérolithiques d'Aquitaine se rencontre, en nodules ou en filonets, dans le kaolin sédimentaire contenant des vermicules de kaolinite. L'halloysite des nodules et celle des filonets ont les mêmes propriétés optiques (N_m, 1,53; B, 1 à 3/1000e) qui les distinguent facilement de la kaolinite, mais possèdent une structure différente : la première, massive et largement cristallisée, nous a montré au microscope électronique des tubes bien formés, alors que la seconde, finement feuilletée, présente des particules vaguement hexagonales aux contours recroquevillés.

Nous pensons que la forme tubulaire des particules de l'halloysite en nodules est due à une cristallisation en l'absence de germes et que celle des particules de l'halloysite feuilletée résulte du développement du réseau sur les arêtes de cristaux hexagonaux de kaolinite détritique dont les vestiges subsistent parfois dans les clichés que nous avons réalisés.

Conclusion. — Nos diverses observations montrent l'importance des phénomènes d'épitaxie dans la cristallisation des minéraux kaoliniques : des différences de germes paraissent seules déterminer les formes de néogenèses des minéraux kaoliniques à partir de solutions acides silico-alumineuses.

D'autre part, l'opinion de certains auteurs, selon laquelle l'halloysite ne serait qu'une étape dans la formation de la kaolinite paraît, ici, nettement infirmée.

GÉOGRAPHIE PHYSIQUE. — *Le niveau marin de* + 8 m, *le long de la côte vendéenne.* Note de Mme **Mireille Ters**, présentée par M. Emmanuel de Margerie.

La côte vendéenne est constituée alternativement par des zones basses bordées d'estrans sableux et de dunes, et par des falaises qui tranchent verticalement des surfaces horizontales de 8 à 12 m d'altitude au-dessus du zéro marin. Il s'agit tantôt de surfaces structurales, constituées de Lias et de Jurassique (comme de Bourgenai à Saint-Vincent-sur-Jard), tantôt de surfaces d'aplanissement arasant les micaschistes et les gneiss redressés, comme aux environs des Sables-d'Olonne. Que représentent ces surfaces de 8-12 m ? Elles sont fréquemment emboîtées dans une plate-forme de 25-30 m (à Saint-Martin-de-Brem, au Puits d'Enfer), ce qui laisse supposer qu'elles constituent des plates-formes d'abrasion. Mais, à une exception près, on n'y trouve aucun dépôt, d'où l'intérêt de celui de la pointe du Payré et des marmites perchées de la Sauzaie.

1. La terrasse du Payré. — Au Sud-Est des Sables-d'Olonne, entre

la pointe du Payré et Jard, la falaise est constituée de micaschistes redressés; sur leur tranche aplanie s'étend une couverture subhorizontale de Lias silicifié, épaisse de 2 à 4 m. A 1 km à l'Est de la pointe, cette couverture est enlevée sur 300 m de longueur et la dépression ainsi formée est remblayée par un dépôt sableux, dont la base est à 8 m, la surface à 12 m.

Coupe du dépôt.

Couches.		
8....	1 m	Limon éolien
	1	Cailloutis de solifluction à blocs de lias anguleux
	1	Sable grossier, rouille et gris, mélange d'argile, avec quelques blocs anguleux
7....	0,6 m	Argile grise
6....	0,2	Sable ocre à gravillon
5....	0,4	Sable blanc fin
4....	0,2	Sable ocre, contenant quelques galets anguleux
3....	0,3	Croûte cimentée de sable ocre, formant corniche
2....	0,1	Sable jaune ocre
1....	0,8 à 1 m	Sable jaune à blocs de Lias silicifié anguleux, de 10 à 30 cm de long, et galets de quartz, roulés et anguleux
	3 m	Micaschistes

D'après leur analyse granulométrique et morphiscopique, les couches se répartissent en deux catégories : 1° les couches 1, 2, 3, 4, 6, 8, caractérisées par des grains de quartz de 0,1 à 1 mm, assez mal calibrés, enduits d'oxyde de fer et complètement éolisés (80 à 100% de ronds-mats, à la taille de 0,8 mm); 2° les couches 5 et 7, caractérisées par l'association de grains de quartz ronds-mats assez gros (0,8 mm en moyenne) et d'une poudre de quartz blanche, noyée dans une gangue d'argile grise. Dans la couche 7, on trouve quelques émoussés-luisants, de taille comprise entre 0,1 et 0,2 mm. L'alternance de ces deux groupes montre l'irrégularité de la sédimentation.

Quelle est la nature de ce dépôt ? S'il remblayait une vallée, on devrait trouver des traces du cours d'eau correspondant; or, il n'en est rien; les bancs liasiques de la plate-forme sont en place tout autour de cette terrasse, isolée en bordure de la falaise. La formation de base à blocs très anguleux enrobés de sable, est identique aux éboulis de pied de falaise actuels. La superposition de couches à sédimentation alternativement sableuse et argileuse au-dessus de cette couche de base est normale dans une formation de plage. Enfin, d'après sa situation dans une partie dégradée de la falaise surplombant l'estran actuel, ce dépôt ne peut être que marin, quoique je n'y aie trouvé ni fossiles, ni glauconie. Le niveau de la haute plage actuelle, au pied de la falaise, est de 4 m au-dessus du zéro marin; la surface de cette plage fossile est donc à un niveau relatif de 12—4=8 m.

Date de formation de la terrasse. — Elle est recouverte par du head daté par des silex moustériens. Elle appartient donc à un niveau transgressif antérieur à la dernière glaciation. Comme elle est installée dans une partie dégradée de la plate-forme de 12 m, elle se rattache au niveau bas-monastirien des côtes de Bretagne.

Remarque. — L'éolisation des grains de sable est anormale pour une formation de plage; si cette terrasse avait remanié d'anciennes dunes littorales, les grains devraient avoir toutes les formes intermédiaires entre les non usés, les émoussés-luisants et les ronds-mats; or, ce dépôt contient presque exclusivement des grains ronds-mats. Il faut donc admettre que lors de la formation de cette plage, la mer remaniait les sables d'une formation antérieure plus éolisée qu'une dune littorale, très probablement ceux des dunes désertiques du Quaternaire ancien, amenés au rivage par les terrasses fluviatiles de 50, de 30 et de 15 m [1].

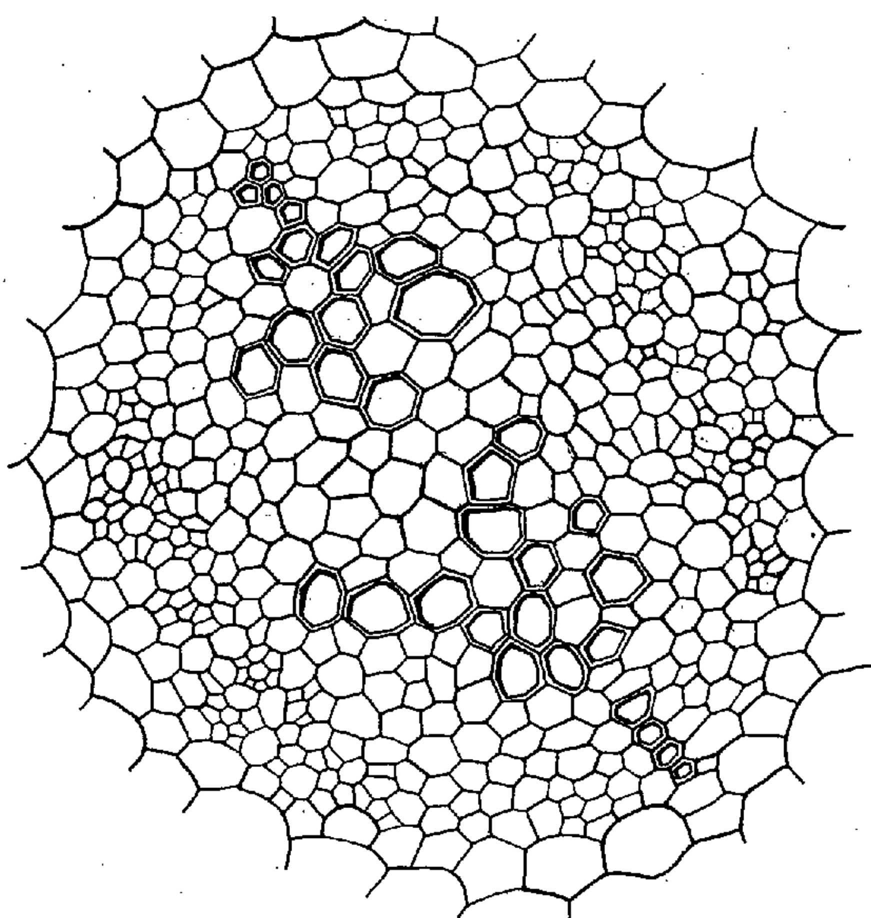
2. Les marmites perchées de la Sauzaie. — A 6 km au Sud de Saint-Gilles, l'éperon de porphyroïde sur lequel était construit le corps de garde de la Sauzaie est recouvert d'une plate-forme horizontale, large de plus de 50 m; elle disparaît à l'Est sous des dunes perchées. Elle s'étend à 12 m au-dessus du zéro marin; au ras de la falaise, elle est dégradée sur 4 à 5 m de largeur et creusée de rigoles, de cuvettes et de marmites circulaires, à parois lisses, dont le diamètre est de 0,4 m et la profondeur de 0,35 m. L'étude des marmites qui se forment actuellement sur l'estran offre un moyen de comparaison très sûr pour évaluer l'altitude relative des marmites perchées; en effet, les marmites actuelles se forment toujours entre 3 et 5 m sur la côte vendéenne, l'amplitude maximum de la marée étant de 6 m. Ces marmites perchées étant creusées entre 10 et 11 m, leur niveau relatif est donc supérieur de 7 à 8 m au niveau actuel. Elles apportent la preuve d'un stationnement marin à cette altitude.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur la prolifération cellulaire des hypocotyles de Radis traités par des extraits de tige de Vigne-vierge et de tubercule de Topinambour.* Note de Mlle **Juliette Besset**, présentée par M. Roger Heim.

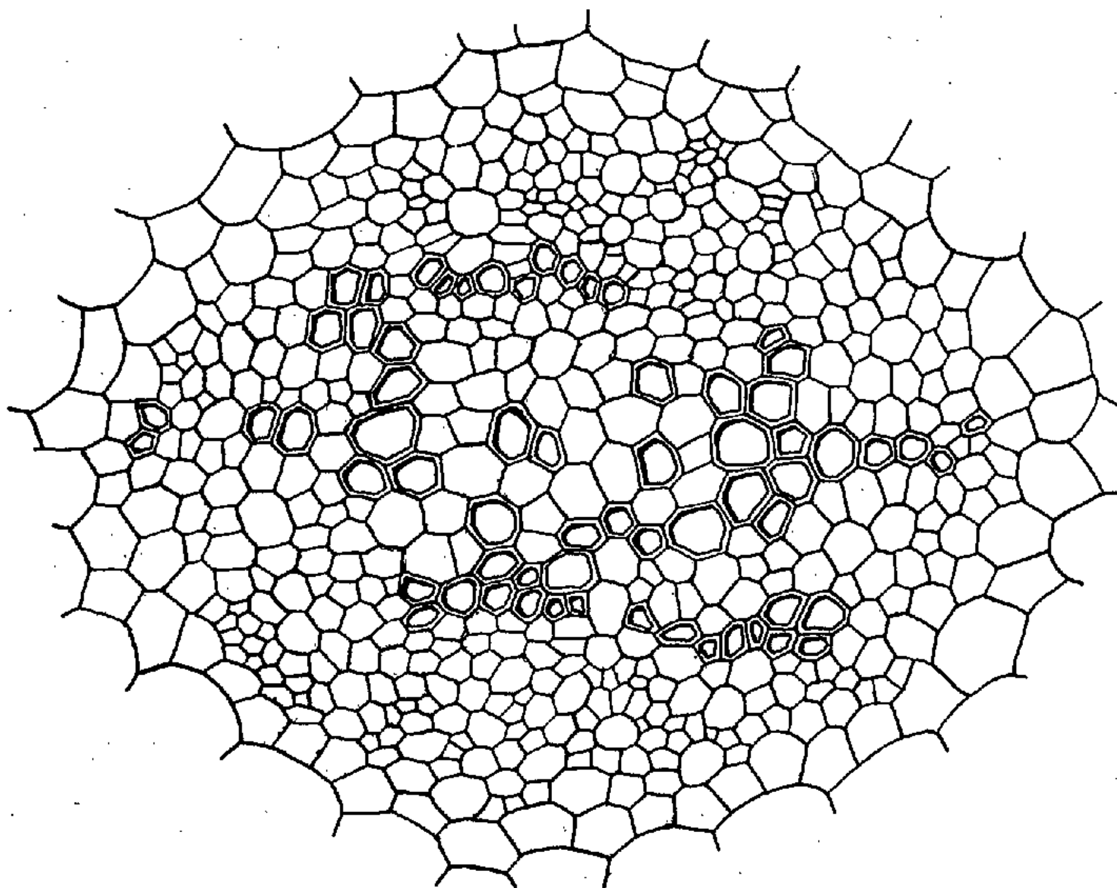
Des extraits de tissus végétaux appliqués sur des hypocotyles de Radis peuvent stimuler le fonctionnement de la zone génératrice libéro-ligneuse. Ceci peut conduire à la mise au point d'un test permettant de doser les substances de division contenues dans les tissus.

Nous avons récemment montré que les hypocotyles de Radis sont très sensibles aux substances de division, même lorsque celles-ci sont employées

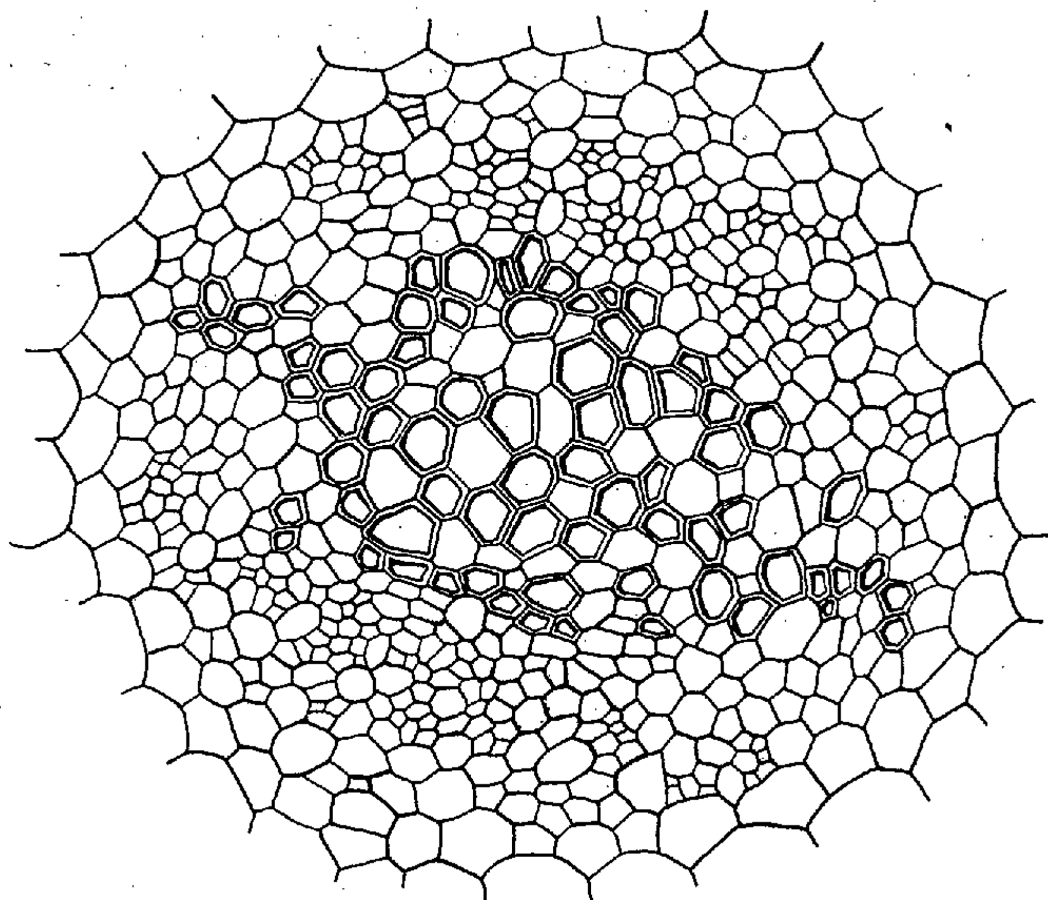
[1] M. Ters, *Bull. Soc. Géol. Fr.*, séance du 18 mai 1953 (sous presse).



A. — Hypocotyle témoin. Pas de cambium organisé.



B. — Hypocotyle traité par un extrait de 300 mg de tige de Vigne-vierge.
La zone génératrice a fonctionné. On constate l'apparition de vaisseaux d'origine secondaire.



C. — Hypocotyle traité par 300 mg de bourgeon de Topinambour.
Même réaction histogène qu'en B, mais légèrement plus accentuée.

à faibles doses [1]. Il nous a paru intéressant de connaître leur sensibilité à l'égard des extraits de tissus végétaux susceptibles de contenir des facteurs de division. Ces extraits furent préparés à partir de tiges de Vigne-vierge et de bourgeons de Topinambour. En nous inspirant de la méthode classique utilisée par Van Overbeek pour les auxines, nous avons fait macérer 20 g de tissu dans 100 cm³ d'éther. Cette macération était faite à la glacière entre 0 et 4° pendant 6 h. L'éther était alors décanté dans une ampoule à distiller, puis évaporé jusqu'à un volume de 3-4 cm³ environ. Le résidu était versé dans un petit bécher contenant 10 cm³ de gélose à 2 %. Après évaporation complète de l'éther, les substances de croissance ont diffusé dans la gélose. Celle-ci a été introduite dans des petits tubes en verre d'une capacité de 0,15 cm³. Reprenant la technique décrite dans un travail antérieur [1], nous avons posé ces tubes sur des hypocotyles de Radis âgés de 4 jours, ayant été sectionnés transversalement 3-4 mm sous le nœud cotylédonaire. Les hypocotyles témoins ont été coiffés d'un tube de gélose pure. Après trois jours de contact, des coupes transversales pratiquées au sommet de l'hypocotyle nous ont permis d'observer une prolifération cellulaire importante sous l'action des extraits, avec formation de vaisseaux secondaires et lignification des cellules parenchymateuses de la moelle. Les réactions obtenues étaient analogues à celles produites par l'acide α-naphtyl-acétique et β-indole-acétique [1].

Ceci indique que les plantules de Radis paraissent être un matériel commode pour déceler les substances de division que l'on peut extraire des tissus végétaux.

BIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur l'effet fongostatique sélectif de l'extrait aqueux de poudre de sommités fleuries d'Hellébore.* Note de MM. **Lucien Guyot** et **Jacques Montégut**, présentée par M. Roger Heim.

L'extrait aqueux de poudre de sommités fleuries d'*Helleborus fœtidus* exerce, à faible concentration, une action sélective nette sur la microflore fongo-bactérienne du sol et de l'air; le développement des *Penicillium* est favorisé, celui des bactéries et de nombreux autres champignons est entravé.

Nos recherches en cours sur les Phanérogames phytotoxiques nous ont amenés à faire les constatations expérimentales suivantes :

1° Des grains de blé, placés en boîtes de Pétri sur papier-filtre arrosé à l'aide d'un extrait aqueux ($c = 1/10$) de poudre de sommités fleuries (récolte en date du 20 mars, utilisation immédiate) d'*Helleborus fœtidus* L., se refusent à germer et se recouvrent en surface d'un revêtement mycélien

(1) *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1068.

dense qui ne déborde pas sur le papier-filtre humecté et qui apparaît constitué exclusivement par diverses espèces de *Penicillium* (*chrysogenum* et *meleagrinum* surtout); le semis-témoin, arrosé à l'eau pure, ne montre aucune trace de contamination.

2° Dans le but de nous assurer que les germes responsables de la contamination proviennent, comme il est permis de le penser, de l'Hellébore, la poudre est ensemencée, sans stérilisation préalable, sur un milieu gélosé (Czapek) en boîtes de Pétri; on observe le développement de diverses espèces de *Penicillium* (*chrysogenum* et *meleagrinum* surtout).

3° L'extrait aqueux de l'essai n° 1 est ajouté, par dilutions successives au bain-marie à 45° (conduisant à des concentrations variant de 1/100 à 1/10 000) et sans aucune stérilisation préalable, à un milieu gélosé (Czapek) en boîtes de Pétri. On n'observe dans ces boîtes le développement d'aucun microorganisme bactérien ou fongique.

4° Sur ces mêmes boîtes de Pétri, des espèces fongiques variées appartenant aux genres *Aspergillus*, *Trichoderma* et *Fusarium* sont ensemencées; ces champignons se refusent à pousser.

5° Ouvertes et exposées à l'air libre pendant plusieurs jours consécutifs, ces boîtes de Pétri ne donnent lieu au développement d'aucun organisme bactérien ou fongique.

6° Sur ces boîtes de Pétri sont ensemencées des particules d'une terre de culture à microflore particulièrement riche; on observe le développement luxuriant de deux espèces de *Penicillium* (non encore déterminées), sans apparition d'aucun autre microorganisme fongique ou bactérien (les boîtes-témoins sont rapidement recouvertes par un voile dense mycobactérien où dominent en particulier les *Mucor*).

7° Dans le but de préciser l'effet de l'Hellébore en fonction de la concentration des jus utilisés, un extrait aqueux de poudre de sommités fleuries (récolte en date du 20 mars, utilisation le 9 juin) est ajouté, par dilution au bain-marie à 45° et sans aucune stérilisation préalable, à un milieu gélosé (Czapek) en boîtes de Pétri, à des concentrations variables; le développement des germes apportés par l'extrait se présente comme suit :

a. $c = 1/20$: développement bactérien nul, développement fongique très restreint (*Penicillium* surtout);

b. $c = 1/50$: développement bactérien nul, quelques colonies de levures (*Torula*) et de *Penicillium*;

c. $c = 1/100$: développement bactérien nul, rares colonies de levures *Torula*, développement abondant de *Penicillium* (91 et 104 colonies respectivement), absence totale de *Mucor*;

d. $c = 1/500$ à $1/1000$: pullulation bactérienne intense, colonies fon-

giques nombreuses mais médiocrement développées (*Penicillium* surtout, absence totale de *Mucor*);

e. $c = 1/10\,000$: pullulation bactérienne assez intense, colonies fongiques nombreuses et assez bien développées (*Penicillium* surtout, absence totale de *Mucor*);

f. $c = 1/50\,000$ à $1/100\,000$: développement bactérien peu intense, nombreuses colonies fongiques (à la fois *Penicillium* et *Mucor*).

8° L'essai n° 7 est partiellement repris, selon la même technique, avec un extrait aqueux de sommités fleuries desséchées (récolte en date du 19 juin, utilisation immédiate); il montre :

a. $c = 1/20$: développement bactérien nul, voile mycélien presque imperceptible;

b. $c = 1/100$: pullulation bactérienne intense, développement fongique nul.

9° Sur les boîtes de Pétri ($c = 1/20$) de l'essai n° 8, des espèces fongiques variées, appartenant aux genres *Aspergillus, Fusarium, Gliocladium, Gliomastix, Monilia, Pestalozzia, Stysanus* et *Trichoderma* sont ensemencées; on n'observe qu'un voile mycélien extrêmement ténu. Par contre, les deux espèces de *Penicillium* isolées de la terre de culture étudiée dans l'essai n° 6 offrent un développement normal.

Les milieux sur lesquels nous avons travaillé présentaient le pH suivant : 7 pour le milieu gélosé (Czapek), 6,5 à 7 pour l'extrait aqueux de sommités fleuries d'Hellébore.

Il résulte de l'ensemble de ces constatations :

a. La poudre sèche de sommités fleuries d'*Helleborus fœtidus* exerce, à faible dose, une action sélective nette sur la microflore fongo-bactérienne qui existe spontanément dans l'air ou dans la terre; s'opposant au développement des bactéries et de la plupart des organismes fongiques (*Mucor* en particulier) qui sont les hôtes normaux de l'atmosphère et du sol, elle tolère exclusivement l'installation et la croissance d'un petit nombre d'espèces fongiques appartenant presque toutes (dans les conditions de nos expériences) au genre *Penicillium.*

b. L'effet fongostatique et bactériostatique de l'Hellébore dépend de la date de récolte et des conditions d'utilisation; très net pour des sommités fleuries récoltées en pleine floraison et utilisées immédiatement, il est sérieusement diminué pour une récolte ou une utilisation retardées.

Un tel effet fongostatique et bactériostatique, aussi étroitement et décisivement orienté, présente un certain intérêt pour la purification des cultures fongiques ou pour l'étude sélective des microorganismes qui peuplent l'atmosphère et le sol; son application à l'étude de certains complexes phytopathogènes peut également être envisagée.

GÉNÉTIQUE ÉVOLUTIVE. — *Les variations du coefficient d'isolement sexuel entre des souches isogéniques de* Drosophila melanogaster. Note de Mme **Claudine Petit**, présentée par M. Maurice Caullery.

La sélection sexuelle joue un rôle important dans l'évolution. Cette notion, admise depuis longtemps, est de démonstration récente ([1]). Mais on ignore encore si l'amplitude de l'isolement, constante pour une souche donnée, dans des conditions données, ne varie pas dans le temps.

J'ai montré qu'il existe entre le « mutant *Bar* » de *Drosophila melanogaster* et son allélomorphe *sauvage*, élevés dans les cages à populations mises au point par Teissier et L'Héritier, un isolement sexuel ([2]) : Les mâles s'accouplent aux femelles sans tenir compte de leur génotype, mais les femelles se croisent de préférence avec les mâles *sauvages*. Cette préférence est évaluée par un « coefficient sélectif » égal au rapport des probabilités de fécondation par un mâle *sauvage* et par un mâle *Bar*. Ce coefficient sélectif, assez élevé lorsque la fréquence des mâles *Bar* est élevée, diminue avec celle-ci jusqu'à une limite atteinte pour une fréquence des mâles *Bar* égale à environ 50 %.

Ces recherches, effectuées avec deux souches *Bar* et *sauvage* hautement consanguines, donc isogéniques, se sont étendues sur une période de trois ans, durant lesquels le coefficient sélectif n'a montré aucune variabilité que celle liée à l'évolution de la population.

Puis la souche fut entretenue durant deux ans par croisements consanguins sur nourriture au maïs, et le coefficient mesuré à nouveau, dans des conditions analogues à celles des premières expériences. Cinq mesures, effectuées en deux mois, indiquent un coefficient variable au cours de l'évolution de la population comme auparavant, mais beaucoup plus élevé : par exemple, pour une fréquence des mâles *Bar* de 55 %, il est passé de 1,6 à 5,8, et pour une fréquence de 24 %, de 1,9 à 3,6.

De nouvelles mesures, échelonnées sur deux mois après une nouvelle interruption de trois mois, indiquent un coefficient tout différent : si les mâles *sauvages* sont encore avantagés, cet avantage est beaucoup plus marqué lors des accouplements avec les femelles *sauvages* qu'avec les femelles *Bar*. Le coefficient sélectif des femelles *sauvages* est redevenu sensiblement le même que lors des premières expériences, tandis que celui des femelles *Bar* a diminué de moitié.

([1]) Th. Dobzhansky et P. C. Koller, *Biol. Zbl.*, 58, 1938, p. 589-607; E. Mayr et Th. Dobzhansky, *Proc. Nat. Acad. Sc.*, 31, 1945, p. 75-82; E. Bösiger, *Experientia*, 7, 1951, p. 178.

([2]) Cl. Petit, *Bull. Biol.*, 85, n° 4, 1951, p. 392-418.

Il est probable que cette variabilité est due au fait que la souche considérée a présenté, durant la première interruption et la seconde série d'expériences, une mutabilité égale à environ dix fois ce qu'on considère comme mutabilité normale. Cette haute mutabilité, que j'ai étudiée par ailleurs ([5]), semblait perdue à la fin de la troisième série d'expériences. Mais, durant la période de haute mutabilité, le patrimoine héréditaire de la souche s'est modifié. Les réactions physiologiques de *Bar* et de son allélomorphe *sauvage* par rapport au nouveau génotype sont devenues différentes de ce qu'elles étaient, rendant l'isogénisation quelque peu illusoire.

Cette modification très rapide du degré d'isolement sexuel de souches isogéniques permet d'admettre la possibilité du passage d'isolements faibles à des isolements bien plus considérables, ce qui peut expliquer partiellement la fragmentation de certaines populations jusque-là homogènes.

RADIOBIOLOGIE. — *L'évolution secondaire des molécules à radical phénolique, postérieurement à leur irradiation par les rayons* X. Note (*) de M. **Jean Loiseleur** et M[lle] **Muguette Sauvage**, présentée par M. Antoine Lacassagne.

Les solutions aqueuses de molécules à radical phénolique présentent, au cours des heures consécutives à une irradiation par les rayons X, une augmentation considérable de leur densité optique. Le cuivre catalyse cette évolution secondaire.

On connaît plusieurs exemples de l'évolution de solutions au cours des heures qui suivent leur irradiation par les rayons X : l'apparition d'une pigmentation de plus en plus marquée avec la tyrosine ([1]), la diminution de la viscosité et de la biréfringence d'écoulement de l'acide désoxyribonucléique ([2]), l'abaissement de l'activité (à 25°) de la trypsine cristallisée ([3]). Ce « post-effet », observé ici *in vitro* avec des solutions chimiques pures, est identique à la latence nécessaire à la manifestation des effets de l'irradiation quand cette dernière intéresse un matériel vivant.

En réalité, un grand nombre de molécules à radical phénolique présentent cette évolution. L'expérience consiste à irradier ces molécules, en solution dans du tampon de Clark et Lubs, avec le rayonnement du tungs-

---

([5]) Ch. Petit, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 745.

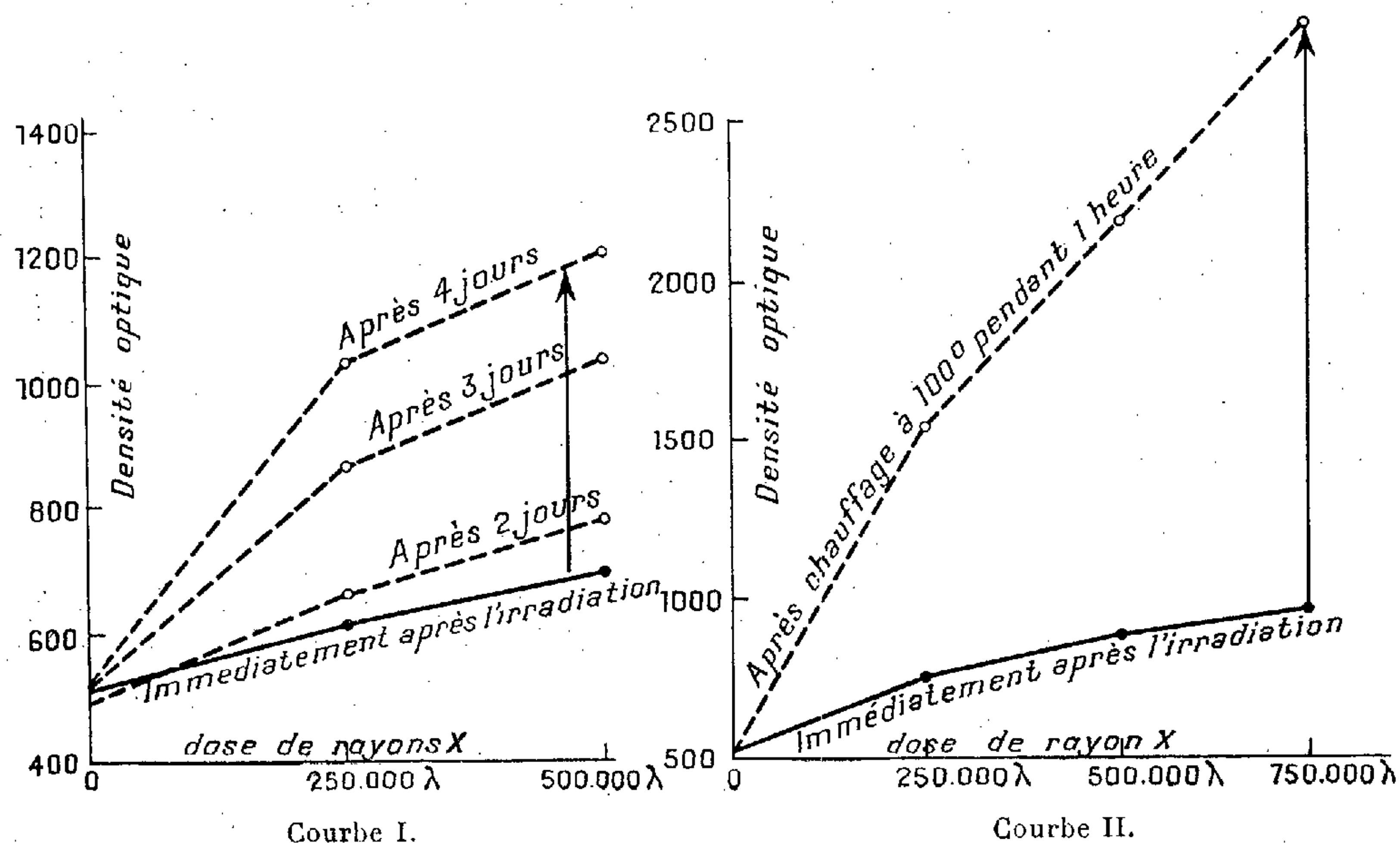
(*) Séance du 6 juillet 1953.

([1]) J. Loiseleur, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 25, 1943, p. 5; *Ann. Inst. Pasteur*, 84, 1953, p. 1001.

([2]) J. A. V. Buther et B. E. Conway, *J. Chem. Soc.*, 1950, p. 3418; 1952, p. 834.

([3]) Margaret R. Mc Donald, *Faraday Society*, Cambridge, 1952, p. 7542.

tène (tube Machlett, filtration par 0,5 mm de bérylium, sous 37,5 kV et 20 mA, distance de l'anticathode à la surface irradiée = 5 cm, intensité à la surface du liquide = 120 000 r/minute, épaisseur de la solution irradiée = environ 3 mm) et à mesurer la densité optique immédiatement après l'irradiation et au cours des heures suivantes.



Courbe I. Courbe II.

Courbe I. — Évolution d'une solution d'acide gallique (1 % à pH2) au cours des heures consécutives à l'irradiation.

Courbe II. — Évolution d'une solution de tyrosine (S/2 à pH7,4) en présence de 6γ/cm³ de SO_4Cu.
1. Après irradiation. — 2. Après chauffage à 100°.

Les conditions expérimentales doivent être déterminées de façon que le témoin non irradié reste stable pendant plusieurs jours. Cette condition est réalisée par l'acide gallique à 1 % et à pH 2, l'adrénaline à 1 ‰ et à pH 4, le tanin à 0,5 % et à pH 2 et la tyrosine à S/2 et à pH 8.

L'irradiation est effectuée en présence d'oxygène, dont la présence est indispensable : en l'absence de ce gaz, on n'observe aucune modification. Dans tous les cas, on constate : 1° que l'irradiation entraîne une légère augmentation immédiate de la densité optique; 2° que cette densité optique continue à augmenter postérieurement à l'irradiation, en atteignant dans certains cas, des valeurs considérables (courbe I); 3° que cette augmentation de la densité optique est d'abord proportionnelle à la dose de rayons X, puis se stabilise quand cette dose atteint une valeur optimum (environ 750 000 r), cette stabilisation étant consécutive à l'intervention de l'hydrogène radio-formé.

D'autre part la présence d'une trace de cuivre (6γ de SO_4Cu par centi-

mètre cube) exerce un effet catalytique, non sur l'action primaire des rayons X, mais sur l'évolution secondaire, laquelle présente alors une augmentation moyenne de 33 %. De plus en présence du cuivre, l'évolution secondaire peut être encore accélérée par la chaleur ([4]) (courbe II), la lumière solaire dont l'action est plus marquée quand le pH est acide ou par les rayons ultraviolets ([5]). Avec ces derniers, la radio-transformation, encore latente, peut être révélée en quelques minutes d'une façon aussi spectaculaire que le développement d'une plaque photographique.

Cette action du cuivre suggère un rapprochement entre cette formation de pigments *in vitro* et la mélanogénèse où le cuivre se comporte également comme un activateur ([6]).

Il est encore à signaler que des acides ne possédant pas de radical phénolique, la phénylalanine par exemple, deviennent, consécutivement à l'irradiation, c'est-à-dire à une radio-oxydation primaire, susceptibles de présenter ce post-effet.

PHYSICO-CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Composition des euglobulines du sérum humain. Isolement d'une β-2 ou (γ-1) et d'une α-2-euglobuline.* Note (*) de Mlle **Yvonne Sabetay** et M. **Georges Sandor**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Les euglobulines définies par Sandor résultent d'interactions entre des γ-globulines et des euglobulines particulières. Deux de celles-ci sont obtenues à l'état pur.

Les euglobulines brutes sont obtenues par des méthodes déjà décrites ([1]). L'euglobuline I est constituée de γ-globulines et d'une β-2- ou γ-1-euglobuline; l'euglobuline II, de γ-globulines et d'une β-1-euglobuline, et l'euglobuline III, de γ-globulines et d'une α-2-euglobuline (photographies 1).

Dans le cas des euglobulines I et III, nous avons obtenu la séparation des composants par la technique suivante : l'euglobuline brute est dissoute dans l'eau physiologique bicarbonatée à 1 °/₀₀, puis dialysée contre l'eau distillée, enfin précipitée isoélectriquement en l'absence d'électrolytes; la précipitation isoélectrique s'effectue à pH 5,9 pour l'euglobuline I et à pH 5,3 pour l'euglobuline III. Le précipité est épuisé deux fois de suite

([4]) Les solutions sont chauffées en ampoule scellée au bain-marie à 100° pendant 1 h.

([5]) Rayonnement administré pendant 8 mn avec une lampe Madza 300, débitant 30 000 ergs/cm²/seconde à 20 cm.

([6]) A. B. Lerner et T. B. Fitzpatrick, *Physiol. Rev.*, 30, 1950, p. 91.

(*) Séance du 6 juillet 1953.

([1]) G. Sandor et Ceddaha, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 30, 1949, p. 1525.

par une solution de glycocolle à 1 $^0/_{00}$, à pH 5 pour l'euglobuline I et à pH 4,6 pour l'euglobuline III. Les γ-globulines passent ainsi en solution

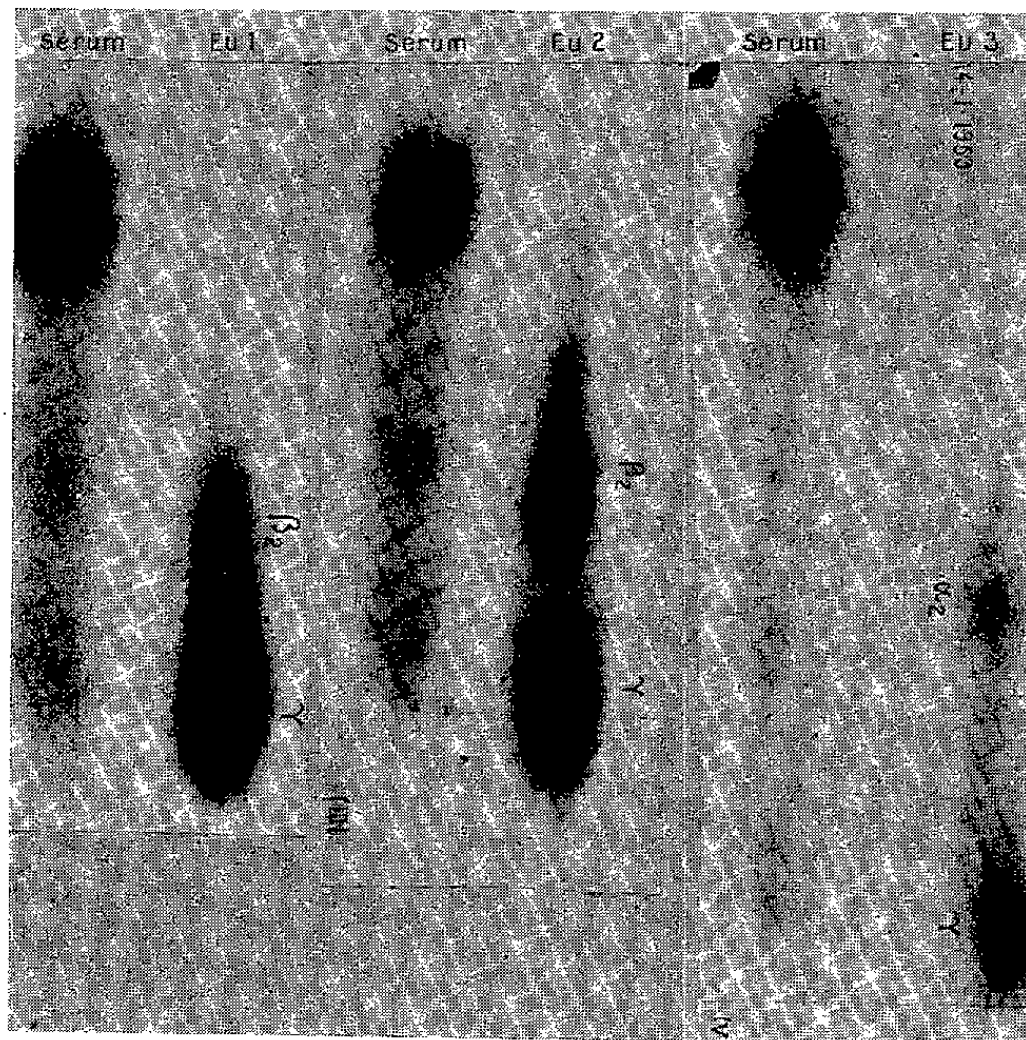


Fig. 1. — Électrophorèse sur papier des euglobulines brutes.

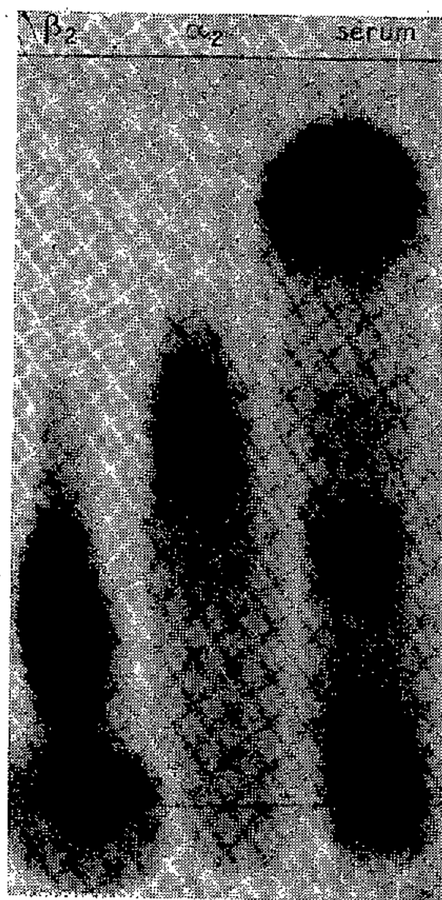


Fig. 2. — Électrophorèse sur papier des euglobulines pures. La forte tache au départ est due dans le cas de la β-2-euglobuline à l'adsorption irréversible.

et les précipités sont constitués par la β-2- et l'α-2-euglobulines exemptes de γ-globulines (photographies 2).

Nous avons analysé les substances lipoïdiques contenues dans ces euglobulines. La β-2-euglobuline a une teneur en graisses relativement faible (15 à 20 %) et ces graisses sont composées presque uniquement de glycérides, dans la proportion de 70 à 80 %. Les substances lipoïdiques de l'α-2-euglobuline atteignent par contre le taux très élevé de 60 à 70 %, dont 40 à 60 % sont constituées d'un mélange de stérols et de stérides, et 10 à 20 % de phosphatides.

Les opérations du fractionnement ont été suivies quantitativement, ce qui a permis d'en déterminer le rendement. La β-2- et l'α-2-euglobuline existent dans le sérum aux taux de 0,3 à 0,35 ‰ environ et constituent chacune 0,4 à 0,5 % des protéides totaux. La β-2-euglobuline rentre pour 32 % dans la composition de l'euglobuline I brute, et l'α-2-lipoeuglobuline pour 13 % seulement dans celle de l'euglobuline III brute.

Aucun protéide comparable à ceux dont nous décrivons l'isolement n'a été obtenu jusqu'à maintenant. L'obtention de ces fractions pures prouve en définitive que les euglobulines constituent bien un système particulier de globulines peu solubles. Cependant, la prédominance quantitative des γ-pseudoglobulines dans les euglobulines brutes laisse supposer l'importance des interactions protéido-protéidiques qui semblent intervenir dans la définition des euglobulines sériques.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Identification de la substance responsable du phénomène d'obstacle de Donaggio.* Note (*) de MM. **Francis Tayeau, Gérard Biserte, Jean Montreuil** et Mme **Suzanne Marquevielle**, transmise par M. Henri Devaux.

Donaggio [1] a décrit, en 1933, une réaction souvent désignée sous le nom de *phénomène d'obstacle* et considérée généralement comme un bon test de la fatigue musculaire. Cette réaction est fondée sur la propriété que présentent certaines urines d'inhiber plus ou moins la précipitation de la thionine par le molybdate d'ammonium.

Au cours de précédentes recherches [2], nous sommes parvenus à élucider le mécanisme de la réaction et à mettre au point une technique [3] permettant d'isoler la substance responsable du phénomène d'obstacle. Celle-ci se présente sous la forme d'une poudre de couleur chamois, très soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool et l'éther.

(*) Séance du 6 juillet 1953.

(1) *Boll. Soc. Ital. Biol. sperim.*, 8, 1933, p. 1456.

(2) F. Tayeau et E. Neuzil, *L'Homme sain*, 1, 1950, p. 244.

(3) F. Tayeau, *Tunisie Méd.*, 29, 1951, p. 664.

Dans la présente Note, nous apportons les résultats fournis par l'analyse de cette substance.

Le produit n'est pas réducteur, mais il le devient après hydrolyse; l'hydrolysat répond aux diverses réactions de Dische ([4]) et révèle la présence d'aminoacides. Il s'agit donc d'un glucoprotéide contenant 25 % environ de glucides.

Pour l'analyse de la copule glucidique, nous soumettons le produit à l'hydrolyse, en tube scellé, à l'aide d'acide sulfurique N/2 pendant 5 h et à 100°. L'hydrolysat obtenu est purifié par passage sur Permutite 50 et sur Déacidite 200; cette opération déminéralise la solution et permet la séparation en composés glucidiques neutres (non retenus sur les résines), en composés basiques (retenus sur Permutite 50 et déplacés ensuite par l'ammoniaque 0,6 N), et en composés acides (retenus sur Déacidite et déplacés par l'acide formique à 10 %). Les différentes solutions sont concentrées et soumises à la séparation chromatographique sur papier, en utilisant les systèmes solvants : butanol-acide acétique-eau et pyridine-acétate d'éthyle-eau. Les glucides sont ensuite identifiés grâce à une série de réactions spécifiques décrites antérieurement ([5]). Nous avons mis ainsi en évidence, et en forte proportion, le galactose et un acétyl-aminoglucide et, en plus faible quantité, le fucose, le mannose, le glucose et un acide uronique.

Pour l'analyse de la copule protidique, nous hydrolysons la substance avec de l'acide chlorhydrique 6 N pendant 36 h et à 100-105°. Nous effectuons ensuite avec l'hydrolysat une chromatographie bi-dimensionnelle en mettant en jeu le système butanol-acide acétique-eau comme premier solvant et le phénol saturé d'eau en atmosphère d'ammoniaque et en présence d'acide cyanhydrique comme second solvant. Nous avons pu ainsi identifier les aminoacides suivants : acide aspartique, acide glutamique, sérine, glycocolle, thréonine, alanine, tyrosine, histidine, lysine, arginine, valine, leucine, phénylalanine, cystine.

La faible valeur du rapport polyholoside/protéine permet de ranger la substance de Donaggio dans la classe des mucoprotéines.

PHARMACODYNAMIE. — *Action de la pénicilline détruite par la pénicillinase sur l'absorption intestinale.* Note de M. **Raymond Ferrando**, Mme **Denise Brenot-Antier** et M. **Jack Bost**, transmise par M. Maurice Javillier.

Si la pénicilline augmente toujours la quantité d'azote absorbée à partir d'un hydrolysat de caséine introduit dans l'iléon du Rat anesthésié à l'uréthane, la pénicilline détruite par la pénicillinase ne présente plus cette action.

([4]) *Mikrochem.*, 1, 1929, p. 33.

([5]) J. Montreuil et R. Scriban, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 34, 1952, p. 664; J. Montreuil et P. Boulanger, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 337.

Dans une Note précédente [1], nous avons montré qu'un mélange à parties égales d'auréomycine et de pénicilline augmente, dans 80 % des cas, l'intensité de l'absorption de l'azote d'un hydrolysat de caséine au niveau de l'iléon du Rat. A l'aide de la technique précédemment décrite [1], nous avons étudié quelle pouvait être, dans les mêmes conditions, l'action de la pénicilline détruite par la pénicillinase. Nous avons alternativement mesuré l'intensité de l'absorption de l'azote d'un hydrolysat de caséine contenant ou non au centimètre cube 1,2 mg de pénicillinate de procaïne ou bien cette substance détruite par la pénicillinase.

Nos expériences s'effectuent en deux séries. Dans une première on étudie la seule action de la pénicilline en commençant, de même que dans nos précédentes expériences, tantôt par la solution qui ne contient pas l'antibiotique, tantôt par celle la contenant. Dans une deuxième série nous avons, sur chacun des sujets d'expérience, mesuré l'absorption de l'azote d'un hydrolysat de caséine, d'abord seul puis en présence de pénicilline et enfin en présence de pénicilline détruite par la pénicillinase.

Voici, pour ces deux séries d'expériences, les résultats obtenus exprimés en milligrammes d'azote absorbés pour 12,5 mg d'azote introduits dans l'iléon.

Première série.

Rat n°.	Temps (mn).	Absorption (mg). Sans pénicilline	Avec pénicilline.
1	20	1,225	9,800
2	»	0,590	2,205
3	»	2,450	3,430
4	»	1,225	2,450
5	»	0,735	3,430

Deuxième série.

Rat n°.	Temps (mn).	Absorption (mg). Sans pénicilline.	Avec pénicilline.	Avec pénicilline détruite par la pénicillinase.
6	20	0,245	2,690	0,245
7	»	néant	1,960	0,980
8	»	0,245	2,690	0,735
9	»	1,470	1,470	néant
10	»	1,225	3,920	1,225
11	»	néant	2,205	0,490
12	»	0,735	1,960	0,735
13	»	0,980	2,695	1,470
14	»	0,735	2,695	0,490
15	»	0,980	1,960	0,735
16	»	2,205	2,695	3,185
17	»	0,490	1,196	0,735

(1) R. Ferrando, J. Bost et Mme D. Brenot, *Comptes rendus*, **236**, 1953, p. 1618.

Ainsi, la pénicilline seule présente, vis-à-vis de l'absorption intestinale d'un hydrolysat de caséine, les mêmes propriétés qu'en mélange avec l'auréomycine.

Détruite par la pénicillinase, la pénicilline perd cette propriété. En effet, l'absorption intestinale d'un hydrolysat de caséine contenant de la pénicilline détruite par la pénicillinase est égale, inférieure ou supérieure à celle du seul hydrolysat mais demeure, à une exception près, toujours inférieure à celle de ce même hydrolysat additionné de pénicilline intacte. Il semble donc que l'intégrité de la molécule de l'antibiotique soit une des conditions de son action favorable sur l'absorption intestinale. Ces observations sont à rapprocher des résultats d'expériences au cours desquels on a montré que la destruction de la pénicilline par la pénicillinase ou la soude supprimait son efficacité vis-à-vis de la croissance des animaux ([2]), ([3]) et ([4]).

SÉROLOGIE. — *Hémagglutinines végétales, antigènes végétaux et antisérums homologues.* Note (*) de MM. **René Dujarric de la Rivière**, **Michel Saint-Paul** et **André Eyquem**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

L'action d'extraits végétaux sur les globules rouges été étudiée par plusieurs auteurs : Landsteiner, Kobert, Eisler et Portheim, Ford, Dujarric de la Rivière, Renkonen, Brocq-Rousseu et Fabre, Saint-Paul et Walsh et d'autres, mais plus particulièrement par William C. Boyd qui a consacré récemment à ce sujet d'importantes recherches variées.

Nous avons d'abord, comme ces auteurs, étudié les hémagglutinines de certains végétaux, nous avons ensuite tenté de préciser le pouvoir antigénique des protéines végétales.

Agglutination. — Des solutions d'extraits végétaux ont été mises en contact avec des suspensions à 2 % de globules rouges. Comme W. C. Boyd et R. M. Reguera ([1]) et à l'aide de leur technique, nous avons constaté que les extraits de Papillonacées sont les plus riches en hémagglutinines.

Les extraits de Pois (*Pisum sativum*) et de haricot (*Phaseolus communis*) se sont montrés agglutinants pour les globules rouges des espèces animales que nous avons étudiées (Homme, Bœuf, Cheval, Mulet, Mouton, Chèvre,

([2]) L. E. Carpenter et Hormet, *Inst. Rap.*, 1949-1950, p. 74.

([3]) J. F. Elam, R. L. Jacobs, W. L. Tidwell et J. R. Couch, *Poult. Sci.*, 31, 1952, p. 914.

([4]) R. Ferrando, Mme D. Brenot-Antier, J. Philippe, R. Fortier et R. Basquin, in *Bull. Acad. vétér.* (sous presse).

(*) Séance du 6 juillet 1953.

([1]) *J. Immunology*, 62, 1949, p. 333-339.

Lapin, Rat, Souris). Le pouvoir agglutinant est différent suivant les espèces : très fort pour le Cheval, il était moyen pour l'Homme et le Mouton, et relativement faible pour le Bœuf. A l'intérieur d'une même espèce, le titre agglutinant est le même vis-à-vis des globules rouges de différents individus adultes normaux, sauf dans le cas des Bovidés, pour lesquels nous avons observé soit l'absence d'agglutination, soit des différences dans le titre de l'agglutinine.

D'autres espèces végétales, et notamment les céréales, nous ont donné des résultats négatifs. Nous avons noté, cependant, que l'extrait d'ail (*Allium sativum*) est agglutinant pour les hématies de lapin. Ce fait est à rapprocher de celui découvert par Lehmann qui a constaté l'action de cet extrait sur les Paramécies.

Nous avons inoculé plusieurs lots de souris avec des extraits de pois ou de haricots obtenus par la technique quantitative de Boyd, afin de déterminer si ces extraits ont, *in vivo*, une action sur le sang. Des numérations globulaires et l'étude de la formule sanguine ont été faites avant l'inoculation ainsi que 1 h et 24 h après celle-ci. Aucune modification sanguine n'a été notée.

Nous avons pratiqué aussi avec les extraits végétaux en présence d'immun-sérums homologues la réaction de fixation du complément. Nous avons été gênés par le fait que le sérum de lapin est anticomplémentaire. Cependant, le sérum des lapins de la variété « géant des Flandres » l'étant sensiblement moins, nous avons pu pratiquer quelques réactions qui nous ont donné des résultats positifs.

Réaction antigène-anticorps en milieu gélosé. — Nous avons appliqué au cas particulier des antigènes végétaux la méthode générale mise au point par Oudin ([2]) et Ouchterlony.

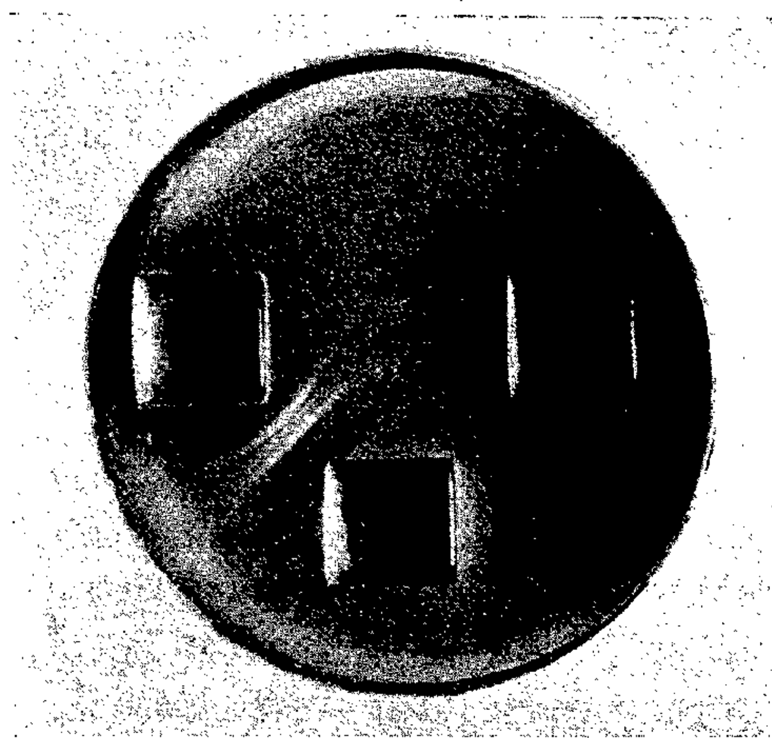
L'extrait est préparé de la façon suivante : les graines, gonflées par un séjour préalable dans l'eau, sont additionnées d'eau physiologique et finement broyées. Après centrifugation, on filtre sur bougie et le filtrat, qui est stérile, est mis en ampoules et conservé à — 20°.

Nous avons, avec cet extrait, immunisé une chèvre et 40 lapins. Ces derniers recevaient 5 ml par semaine en injection. Des prélèvements étaient faits régulièrement et, après un temps qui a varié de 3 semaines à 6 mois, on a saigné les animaux.

La réaction de Oudin-Ouchterlony était alors pratiquée. Le principe de cette réaction repose sur l'étude de la précipitation en milieu gélosé. Dans de la gélose à 2 % à l'eau contenue dans une petite boîte de Pétri on ménage, par un procédé spécial, trois petites cupules placées aux

([2]) *Methods in Medical Research*, 1953, p. 335-376.

sommets d'un triangle équilatéral et dans lesquelles on verse : dans l'une, la solution de sérum; dans les autres, les solutions d'antigènes. Les solutions diffusent assez rapidement à travers la gélose à la rencontre les unes des autres.



Réaction de précipitation en milieu gélosé. — 1 : *en haut, à gauche*, sérum de lapin anti-pois; 2 : *en haut, à droite*, sérum de lapin normal; 3 : *en bas*, extrait de pois.

Aux points où se rencontrent les solutions à une concentration déterminée, un précipité se forme : une ligne apparaît. On admet qu'un précipité formé n'influence pas la diffusion d'autres substances (si le système est complexe).

Nous n'avons, par cette méthode, obtenu de résultats positifs qu'avec les extraits de pois et de haricots, mais ces résultats ont été très nets et nous avons pu faire, en résumé, les constatations suivantes : 1° la mise en présence, *avant immunisation*, du sérum de lapin normal, avec les antigènes, ne détermine aucune réaction de précipitation; 2° la réaction de l'extrait de *Pisum sativum* avec l'anticorps homologue, fait apparaître une série de zones de précipitation qui donnent une quinzaine de lignes dont certaines sont peu marquées; 3° la réaction avec l'extrait de *Phaseolus* donne trois lignes principales et d'autres plus pâles; 4° les zones de précipitation ont un aspect différent suivant le végétal en cause. Il existe des réactions croisées; 5° nous avons observé des différences antigéniques légères mais nettes, entre les diverses variétés d'une même espèce, par exemple les pois à grain rond et les pois à grain ridé.

La séance est levée à 15 h 50 m.

L. B.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

Ouvrages reçus pendant les séances de juin 1953.

(*suite et fin.*)

Ministère des Mines. Service des Laboratoires, Province de Québec, Canada. R. P. n° **265**. *Points de frittage et de fusion des minerais de fer du Nouveau-Québec.* R. P. n° **276**. *Désagrégeabilité des minerais de fer du Nouveau-Québec relativement à des minerais-types.* R. P. n° **277**. *Porosité et pouvoir d'adsorption des minerais de fer du Nouveau-Québec relativement à des minerais-types*, par Jean Laneuville. Québec, 1952 ; 3 fasc. 27 cm.

The sesquicentennial of the United States military Academy. An Account of the observance January-June, 1952 — West Point — New-York, 1952 ; 1 vol. 23,5 cm.

The Realm of the nebulæ, by Edwin Hubble. New Haven, Yale University Press, 1936 ; 1 vol. 23,5 cm.

The Observational approach to cosmology, by Edwin Hubble. Oxford, At the Clarendon Press, 1937 ; 1 vol. 23 cm.

Carnegie Institution of Washington. Mount Wilson Observatory. Communications to the National Academy of sciences n° 105. *A Relation between distance and radial Velocity among extra-galactic nebulæ*, by Edwin Hubble. Reprinted from the *Proceedings of the National Academy of Sciences*. Vol. XV, n° 3, 1929 ; 1 fasc. 26 cm.

Mount Wilson and Palomar Observatories. Reprint n° 15. *Explorations in space the cosmological programm for the Palomar telescopes*, by Edwin Hubble. Reprinted from the *Proceedings of the American Philosophical Society*. Vol. XCV, 1951 ; 1 fasc. 27 cm.

Carnegie Institution of Washington. Contributions from the Mount Wilson Observatory. Reprinted from the *Astrophysical Journal*. Vol. LVI, 1922, n° **241**. *A general study of diffuse galactie nebulæ*, N° **250** : *The source of luminosity in galactic nebulæ*. Vol. LXII, 1925, n° **304** N. G. C. 6 822 : *A remotte stellar system*. Vol. LXIII, 1926, n° **310** : *A spiral nebula as a stellar system Messier* 33. Vol. LXIV, 1926, n° **324** : *Extragalactic nebulæ*. Vol. LIX, 1929, n° **376** : *A spiral nebula as a stellar system, Messier* 31. Vol. LXXVI, 1932, n° **452** and **453** : *Nebulous objects in Messier* 31 *provisionally identified as globular clusters. The surface brightness of threshold images*. Vol. LXXIX, 1934, n° **485** : *The Distribution of extra-galactie nebulae*. Vol. LXXXII, 1935, n° **527** : *Two methods of investigating the nature of the nebular red-shift*. Vol. LXXXIV, 1936, n^os^ **548-549** : *The luminosity function of nebulæ*. I. *The luminosity function of resolved nebulæ as indicated by their brightest stars*. II. *The luminosity function as indicated by residuals in velocity-magnitude relations*, n° **557** : *Effects of red shifts on the distribution of nebulæ*, by Edwin Hubble ; 11 fasc. 25,5 cm.

Red-shifts in spectra of nebulæ being the Halley lecture delivered on 8 *may* 1934, by Edwin Hubble. Oxford, At the Clarendon Press, 1934 ; 1 fasc. 23 cm.

Catalogue des cartes en service publiées par l'INSTITUT GÉOGRAPHIQUE NATIONAL. Premier fascicule. *Cartes de France et Publications diverses.* Paris, Imprimerie de l'Institut national, 1953; 1 vol. 31,5 cm.

Faune de l'Union française. XV. *Mollusques nudibranches de la Nouvelle-Calédonie,* par JEAN RISBEC. Paris, Office de la recherche scientifique Outre-Mer, 1953; 1 vol. 28 cm (présenté par M. L. Fage).

Cours de l'École polytechnique. *Cours de géométrie infinitésimale,* par GASTON JULIA. Deuxième édition entièrement refondue. Premier fascicule. *Vecteurs et Tenseurs. Théorie élémentaire.* Paris, Gauthier-Villars, 1953; 1 vol. 25,5 cm.

Actes du XIe Congrès international de physique. Vol. V. *Logique. Analyse philosophique. Philosophie des mathématiques.* Bruxelles, 20-26 août 1953. *La définition des nombres par leur valeur numérique et par leur origine ; rôle de ce concept en philosophie mathématique,* par DIMITRI RIABOUCHINSKY. Louvain, Éditions E. Nauvelaerts, 1953; 1 fasc. 25 cm.

Préservation de l'enfance contre la tuberculose. *Œuvre Grancher. Cinquantenaire* 1903-1953. Paris, 1953; 1 fasc. 21,5 cm.

Archives géologiques du Cambodge, du Laos et du Viêt-Nam. N° 1. *Le gisement de charbon du col des Cerfs.* (Délégation de Hongay, Province de Quang-Yên, Nord Viêt-Nam), par JEAN ROMIEUX. Saïgon, Imprimerie Le-Van-Tan, 1952; 1 fasc. 27 cm.

Annales de l'Institut national de la recherche agronomique. Série A. Annales agronomiques. *Centenaire des stations agronomiques françaises. Station agronomique de Nantes* (1852-1952). Paris, Institut national de la recherche agronomique, 1953; 1 fasc. 25 cm.

Note technique n° 14. *Synthèse énergétique de l'autopropulsion,* par MAURICE ROY. Paris, Office national d'études et de recherches aéronautiques, 1953; 1 fasc. 27 cm.

Structure de l'onde de choc et des flammes déflagrantes, par MAURICE ROY. Paris, Office national d'études et de recherches aéronautiques, 1953; 1 fasc. 27 cm.

New Aspects of blood pressure regulation, by CORNEILLE HEYMANS and G. VAN DEN HEUVEL-HEYMANS. Reprinted from *Circulation.* Vol. IV, n° 4, 1951; 1 fasc. 27 cm.

Fundamental role of the tone and resistance to stretch of the Carotid sinus arteries in the Reflex regulation of blood pressure, by CORNEILLE HEYMANS and A. L. DELAUNOIS. Reprinted from *Science.* Vol. CXIV, n° 2969, 1951; 1 feuille 26 cm.

Sur la pharmacologie des ganglions végétatifs, par CORNEILLE HEYMANS. Extrait des *Archives internationales de physiologie.* Vol. LIX. Fasc. 4, 1951, Paris, Hermann, 1951; 1 fasc. 24,5 cm.

Bijdrage tot de pharmacologie van procaïne-amide. Invloed op cardiale arrythmieen gedurende de Harcatheterisatie, door G. M. VAN DEN HEUVEN-HEYMANS. Uit de Verhandelingen van de Koninklijke Vlaamse Academie vod Geneeskunde van Belgie, 1952, XIV, n° 3; 1 fasc. 24 cm.

Archives internationales de pharmacodynamie et de thérapie. Vol. LXXXIX. Fasc. 1. 1952 : *Mécanisme de l'action de la noradrénaline sur le sinus carotidien,* par H. MAZZELLA, S. C. WANG, CORNEILLE HEYMANS et G. R. DE VLEESCHHOUWER. Vol. XV. Fasc. 1. 1952 : *Hemodynamic Studies on the carotid sinus pressoreceptive reflex : effects of occluding efferent branches of carotid bifurcation upon the sinus pressor responses,* by S. C. WANG, H. MAZZELLA et CORNEILLE HEYMANS. Vol. XC. Fasc, 2 et 3, 1952 : *On the pharmacology of*

phenyl-diguanide in dogs, by CORNEILLE HEYMANS, JANE E. HYDE, P. TERP et G. DE VLEESCHHOUWER. Vol. XC. Fasc. 4, 1952 : *Sur les propriétés anticholinestérasiques et pharmacologiques du bromure de N-P-chlorophényl-méthyl-carbamate de M-Hydroxyphényltriméthylammonium* (Nu-1250), par H. CASIER et G. R. DE VLEESCHHOUWER. Vol. XCIII. Fasc. 1, 1953 : *Sur la pharmacologie de l'hydroxtryptamine* (*Serotonine*) *et d'une substance analogue*, par CORNEILLE HEYMANS, G. VAN DEN HEUVEL-HEYMANS. Vol. XCIII. Fasc. 3-4, 1953 : *Actions de l'acétylcholine et de l'acétyl-β-métylcholine sur la pupille du chat*, par A. HOORENS et A. PHILIPS. Bruxelles, Office international de librairie; 6 fasc. 24,5 cm.

Actions de l'éphédrine et de la néosynéphrine (*Sympathol*) *sur le sinus carotidien* par CORNEILLE HEYMANS et H. MAZZELLA. Extrait de *Arch. exper. Path. u. Pharmakol.*, Bd 215, 1952; 1 feuille double 23,5 cm.

Nouveaux aspects de la régulation physiologique de la pression artérielle et de l'hypertension, par CORNEILLE HEYMANS. Extrait du *Bulletin de l'Académie royale de médecine de Belgique*, 6e série. T. 17, n° 8. Bruxelles, Imprimerie médicale et scientifique, 1952; 1 fasc. 24,5 cm.

Courbes de pression dans l'oreillette gauche. Enregistrements par voie œsophagienne et directe, par G. M. VAN DEN HEUVEL-HEYMANS. Extrait des *Acta cardiologica*. T. 7, 1952. Fasc. 5; 1 fasc. 24 cm.

Rôle du tonus et de la résistance à la distension des parois du sinus carotidien dans la régulation réflexe de la pression artérielle, par CORNEILLE HEYMANS, G. R. DE VLEESCHHOUWER. Extrait de *Cardiologie*. Vol. XXI. Fasc, 4 et 5, 1952; 1 fasc. 24,5 cm.

Tension and distensibility of carotid sinus Wall pressoceptors and Blood pressure regulation, par by CORNEILLE HEYMANS, A. L. DELAUNOIS et G. VAN DEN HEUVEL-HEYMANS. Reprinted from *Circulation Research*, Vol. I. n° 1, 1953; 1 fasc. 27 cm.



ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 20 JUILLET 1953.

PRÉSIDENCE DE M. GASTON JULIA.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS
DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. le **Président** souhaite la bienvenue à M. **Karl Darrow**, Membre de l'« American philosophical Society », qui assiste à la séance.

ÉLECTRONIQUE. — *Cible légèrement conductrice à deux faces actives.* Note (*) de M. **René Barthélemy**.

Détermination de l'épaisseur de la cible mince utilisée dans les analyseurs de télévision à transfert d'image. La variation rapide (4e puissance) de la qualité en fonction de l'épaisseur, pour un nombre donné de lignes d'analyse, implique une construction délicate.

Le but de la présente communication est de compléter mes Notes de janvier 1948 et mai 1949 et de résumer un calcul des cibles à deux faces que j'ai définies en 1930 et 1935, et qui sont utilisées dans la plupart des caméras actuelles de télévision (1).

Les caractéristiques essentielles résident dans l'épaisseur et la résistivité, choisies de telle sorte que la cible se présente pratiquement comme un conducteur dans le sens de l'épaisseur et d'un isolant dans les autres directions. Cette condition est évidemment une limite jamais atteinte; nous nous proposons de définir la tolérance compatible avec la finesse requise des images à transmettre.

Les tubes analyseurs utilisant ce système comportent généralement une photocathode transformant l'image optique en image électronique, laquelle est projetée sur l'une des faces de la cible; l'autre face est explorée par un faisceau d'électrons lents F, issu d'une cathode ponctuelle dont le potentiel est choisi comme origine. L'image électronique traverse une grille G, très fine, voisine de la paroi et portée à un potentiel positif de 1 à 2 V. La cible

---

(*) Séance du 6 juillet 1953.

(1) B. F. nos 724.524 et 802.254.

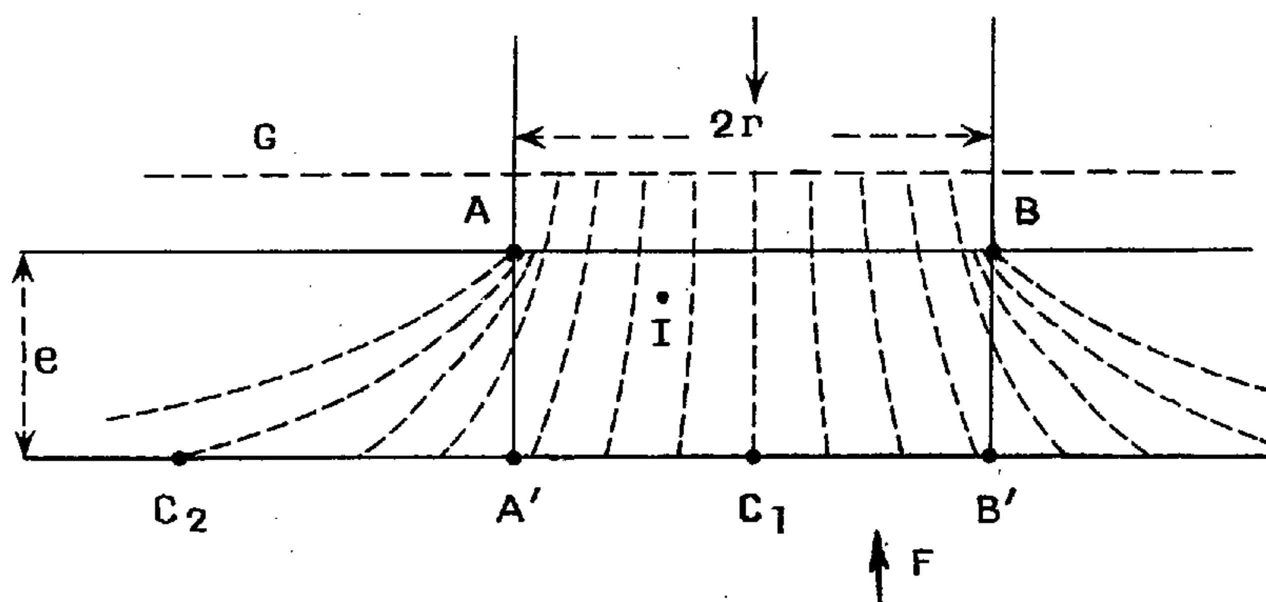
elle-même est encadrée par un support conducteur relié à la masse, donc au potentiel zéro.

On suppose que le faisceau présente une densité uniforme et que sa section corresponde au « point-image », défini par le nombre de lignes d'analyse et la surface de la cible.

Examinons d'abord le fonctionnement en l'absence de lumière : les seules charges atteignant la cible sont celles déposées par le faisceau F, elles abaissent jusqu'à moins 2 V le potentiel des points frappés. Le détail de cette détermination a déjà été donné (²).

Ces charges se propagent à travers le diélectrique, qui est un verre légèrement conducteur, pour atteindre le cadre. La constante de temps de ce milieu est de l'ordre de 3 à 4/100ᵉ de seconde, mais la présence de la grille augmente notablement le terme capacitif; on peut admettre que la constante de temps résultante est au moins de 1/10ᵉ de seconde (³). Comme le balayage se répète à la cadence 50, le potentiel de chaque point du diélectrique ne varie que de quelques centièmes, en régime établi, autour d'une valeur moyenne. En particulier, la face de la cible située du côté du faisceau F est maintenue sensiblement au potentiel négatif de 2 V.

Les surfaces d'égal niveau sont d'abord des plans au voisinage de cette paroi, puis elles s'incurvent pour devenir, près de l'autre face, des cylindres dont l'axe est celui de la cible, si l'on assimile celle-ci à un cercle. Le gradient est faible puisqu'il se répartit de — 2 V à zéro, entre la face analysée et le support.



Projetons sur la face voisine de la grille un filet d'électrons de densité uniforme, de diamètre $2r$ égal à celui du « point-image », il provoque sur la surface d'impact A B (*fig.* 1) une émission secondaire captée par la grille G. Des charges positives apparaissent en A B, créant une élévation de potentiel et

(²) Conférence du 27 janvier 1945 à la Société des Radioélectriciens (*Onde électrique*, novembre 1945).

(³) *Comptes rendus*, **226**, 1948, p. 532.

le départ d'un courant I, qui se dirige vers les parties négatives, c'est-à-dire vers l'autre face de la cible. Ce courant s'épanouit dans tout le volume, mais la presque totalité atteint la section A′ B′, égale à A B si le rapport entre l'épaisseur e et le diamètre $2r$ est convenable. En admettant que l'intensité I soit assez petite pour que la variation de potentiel de A′B′ reste faible à côté de la polarisation négative, l'impact étant continu, la distribution peut être déterminée par la simple application de la loi d'Ohm. Dans ces conditions on trouve que le rapport des densités des filets de courant qui aboutissent au centre C_1 et à celui C_2 du « point-image » voisin, est

$$\rho = \frac{e^4}{r^4}.$$

[formule simplifiée par les hypothèses suivantes : épaisseur, e, très inférieure au diamètre $2r$; origines des filets de courant débordant le « point-image » A′B′, très proches de la circonférence de l'impact AB ; assimilation de la résistance de ces filets à celle de troncs de cônes obliques s'appuyant sur les deux parois (4)].

En considérant le tube usuel américain qui possède une cible de 6 μ d'épaisseur et un « point-image » de 20 μ de rayon, on trouve qu'il présente d'excellentes conditions de définition, puisque la formule montre que la densité au centre du point contigu n'est que de 1 % de celle du « point-image ». Mais cette qualité de contraste implique une élévation négligeable du potentiel, c'est-à-dire de faibles éclairements. Il n'en est plus de même lorsque entre deux passages du spot sur le point A′B′, l'apport positif provoque une élévation sensible M. C'est d'ailleurs cette valeur M qui caractérise la modulation transmise à un multiplicateur d'électrons par le faisceau de retour. Le faisceau incident fournit un débit suffisant pour ramener en 10^{-7} seconde le potentiel du « point » A′B′ à sa valeur initiale ; nous ne décrirons pas le mécanisme de formation de la modulation, déjà traité, et proche de celui décrit pour l'isoscope (5).

Désignons par u la différence de potentiel entre la surface d'impact AB et la paroi négative ; u comporte un terme fixe initial, dû au flux d'analyse, et qui peut être voisin de 2 V. Une formule approchée affecte l'expression de ρ d'un coefficient dont le terme principal est $u/(u-M)$. On constate que l'étalement devient important quand on recueille une modulation de 1 à 2 V, généralement obtenue. Il convient d'affecter un coefficient de sécurité de l'ordre de trois à quatre, au rapport théorique, pour conserver une définition convenable, par exemple, 500 points par ligne dans le cas déjà cité. La tension u n'est pas constante entre deux analyses ; elle varie, à partir d'une

---

(4) *Comptes rendus*, **228**, 1949, p. 1673.
(5) *Onde électrique*, novembre 1945.

valeur initiale, à peu près linéairement avec le temps, et son amplitude est limitée par le potentiel de la grille G qui refoule les électrons secondaires dès que le point d'impact devient trop positif.

La relation :

$$\rho_x = \frac{e^4}{[e^2 + (x - r)^2]^2}$$

exprimant la densité relative en un point situé à une distance x de C_1 $(x > r)$, permet de délimiter une zone où le contraste est insuffisant, c'est-à-dire compris entre 0 et 90 %. On obtient ainsi un cercle de diffusion dont le rayon dans le cas du 525 lignes, est égal à $3r/2$ pour les faibles éclairements.

Si l'on passe à la trame élevée de 1000 lignes avec le même tube, la qualité, qui varie comme la 4e puissance du diamètre du faisceau devient inacceptable. Il faut agir sur e; en particulier, une épaisseur inférieure à $4\,\mu$ paraît nécessaire pour les normes de la télévision française.

L'intérêt de ce calcul approximatif, déjà ancien, mais non entièrement publié, réside surtout dans la connaissance des limites sévères qu'on doit observer dans la construction de cette cible de quelques microns d'épaisseur, de plusieurs centimètres carrés de surface, et qui doit supporter sans déformation des traitements thermiques dépassant 400°. La difficulté a paru telle, qu'en 1931, l'examinateur hollandais refusa l'octroi d'un brevet sous le motif « irréalisable ». L'expérience ne devait apporter un démenti qu'une quinzaine d'années après. Il y eut d'ailleurs d'autres problèmes à résoudre pour la fabrication de ces analyseurs, réalisés aux États-Unis et en Angleterre et universellement employés pour leur sensibilité, qui permet des prises de vues avec un éclairement de quelques lux.

CHIMIE MINÉRALE. — *Fusion au four solaire d'oxydes d'uranium de forte densité*. Note de MM. **Paul Lebeau, Marc Foëx, Étienne Cheylan** et **Marcel Chaigneau.**

L'un de nous (1) a montré que le bioxyde d'uranium UO_2 pouvait s'obtenir aisément par réduction dans l'hydrogène, à haute température, d'oxydes supérieurs. Par suite de sa haute densité, cet oxyde a été utilisé ces dernières années pour la confection de pastilles frittées pour barres de piles atomiques (2). La densité apparente de ces pastilles est généralement inférieure à 10, bien que la densité théorique de UO_2 soit de l'ordre de 11.

---

(1) P. Lebeau, *Bull. Soc. Chim.*, **11**, 1912, p. 847.
(2) J. A. Stohr, *Atomes*, 1949, p. 57.

Par ailleurs différentes études récentes (3), (4), (5), (6), (7) ont permis d'établir qu'il existe des oxydes d'uranium plus denses que UO_2, bien qu'ils contiennent plus d'oxygène que ce dernier. Il semblait donc intéressant, pour leur emploi éventuel dans une pile, de préparer de tels oxydes avec une densité apparente aussi voisine que possible de la densité théorique. On pouvait donc penser *a priori* que les densités les plus élevées se manifesteraient pour les produits fondus à la condition que la pression partielle d'oxygène nécessaire à leur stabilité de composition soit maintenue pendant la fusion. Un tel résultat semblait réalisable par l'emploi de la chaleur solaire qui permet l'obtention de hautes températures sans risque d'introduction d'impuretés et en présence d'une atmosphère bien déterminée.

Au moyen des fours solaires mis au point successivement aux laboratoires spécialisés de Meudon puis de Mont-Louis (8), (9), on peut opérer dans les conditions ci-dessous :

1° Traiter la substance dans une gouttière défilant sous le rayonnement;

2° Fondre le produit par alimentation continue;

3° Utiliser un four centrifuge métallique garni de l'oxyde à étudier;

4° Dans le cas d'une atmosphère autre que l'air (oxygène, vide), on se servira d'un ballon ou d'un tube de pyrex.

Ces différents procédés permettent de fondre la substance reposant sur elle-même et d'éviter ainsi toute contamination par un support étranger. Nous avons traité plusieurs oxydes d'uranium de composition initiale UO_2 et U_3O_8, en utilisant plus spécialement le four centrifuge. Ces oxydes absorbant bien le rayonnement solaire, sont rapidement portés à haute température, et donnent, en présence d'air, un produit fondant vers 2100° C.

On obtient ainsi avec un four de 2 kW des masses noires fondues de quelques centaines de grammes; de composition moyenne proche de U_3O_7 ou de U_4O_9 et d'une densité (mesurée au picnomètre), voisine de 11. Ces masses peuvent être broyées en grains de différentes dimensions, puis agglomérées sous une forme appropriée à l'usage envisagé.

Des oxydes de composition globale voisine préparés dans d'autres conditions, en particulier à plus basse température, présentent une densité apparente nettement inférieure à leur densité théorique.

---

(3) P. JOLIBOIS, *Comptes rendus*, 224, 1947, p. 1935.

(4) A. BOULE, R. JARY et M. DOMINÉ-BERGÈS, *Comptes rendus*, 225, 1949, p. 214 et 233, 1951, p. 1281.

(5) K. B. ALBERMAN et J. S. ANDERSON, *J. Chem. Soc.*, 2, 1949, p. 303.

(6) H. HERING et P. PERIO, *Bull. Soc. Chim.*, 1952, p. 351.

(7) R. E. RUNDLE, N. C. BAENZIGER, A. S. WILSON et R. A. MC DONALD, *J. Amer. Chem. Soc.*, 70, 1948, p. 99.

(8) F. TROMBE, *Bull. Soc. Chim.*, 1953, p. 353.

(9) F. TROMBE et M. FOËX, *IIIe Congrès d'Électrothermie*, 1953, p. 1201.

Jolibois a montré, en chauffant progressivement du bioxyde d'uranium à l'air, et en suivant le poids en fonction du temps, au moyen de la thermobalance Chevenard, que la fixation d'oxygène subit un temps d'arrêt entre 220 et 300° C, en fournissant une substance ayant une formule voisine de U_3O_7 ([3]) et une structure quadratique ([4]).

D'autres auteurs signalent l'existence d'une phase cubique β de type pseudo fluorine, de formule $UO_{2,19}$ ([5]) ou $UO_{2,25}$ (U_4O_9) ([6]) se formant au-dessus de 250° C ([5]) ou de 260° et, dans certains cas, de 500° ([6]) par traitement d'oxydes d'uranium placés en tubes scellés et présentant des compositions comprises entre UO_2 et U_3O_8. La phase β pouvant être accompagnée selon le cas d'une phase cubique (UO_2) ou d'une phase orthorhombique (U_3O_8).

D'après des essais effectués par Rundle, Baenziger, Wilson et Mc Donald ([7]) sur des oxydes traités à haute température, la solution cubique type fluorine s'étendrait jusqu'à la composition $UO_{2,25}$.

Les diagrammes de rayons X des produits que nous avons préparés, mettent en évidence l'existence d'une phase cubique. L'arête du cube a une dimension voisine de 5,426 KX proche de celle (5,427 KX) données ([5]), ([6]) pour les oxydes cubiques β; la densité calculée correspondante est d'environ 11,4.

En effectuant la fusion sous oxygène, les corps obtenus ont une composition se rapprochant de U_3O_8 et leur densité est sensiblement plus faible que celles que nous avons données précédemment.

En résumé, la fusion, à l'air, au four solaire, d'oxydes d'uranium de compositions initiales variées nous a fourni un produit de composition très voisine de U_3O_7, présentant une densité mesurée de l'ordre de 11.

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Sur les luminosités en forme de croix produites par la détonation d'une cartouche d'explosif de section carrée.* Note de M. **Dimitri Riabouchinsky.**

Recherches expérimentales de Burlot et théorie de Demougin relatives à la formation de zones mortes en forme de croix selon les diagonales d'un emballage ou d'une cartouche d'explosif de section carrée qui détone. Expériences et explications d'Ahrens et de Muraour. Explication de l'auteur basée sur sa théorie d'un jet supersonique issu d'une tuyère de section carrée.

E. Burlot ([1]), qui semble avoir été le premier à étudier expérimentalement le phénomène de l'apparition dans une détonation d'*angles morts* selon les diagonales d'un emballage de section carrée contenant l'explosif, mentionne qu'un phénomène analogue avait été déjà observé lors d'une explosion d'une poudrerie

([1]) *Mémorial de l'Artillerie Française*, 9, 1930, p. 789-957.

à Sevran-Livry en 1893 [2]. P. Demougin [3] a développé une théorie de ce phénomène basée sur des considérations de réfraction et diffraction dans la propagation des ondes explosives.

Ahrens [4] a enregistré dans l'obscurité sur une plaque sensible une luminosité en forme de croix, produite par la détonation d'une cartouche explosive de section carrée. Ahrens admet que cette luminosité a pour origine les gaz de l'explosion déviés normalement aux faces de la cartouche. H. Muraour [5], en reproduisant la photographie d'Ahrens, conteste l'exactitude de cette interprétation paraissant être en contradiction avec les expériences qu'il avait effectuées en collaboration avec A. Michel-Lévy pour démontrer que les luminosités qui accompagnent la détonation des explosifs brisants ont pour origine principale l'onde de choc et non pas les produits de l'explosion, et il oppose à l'explication d'Ahrens la théorie précitée de Demougin.

Je tiens à exposer quelques résultats théoriques et expérimentaux qui semblent pouvoir mettre d'accord les deux explications, apparemment contradictoires, d'Ahrens et de Muraour. Les gerbes lumineuses formant une croix peuvent bien avoir pour origine les gaz projetés par l'explosion, qui, en butant contre l'air environnant, engendrent une onde de choc et, en se surchauffant, un surcroît de luminosité. A l'appui de cette remarque, je rappellerai mon expérience d'un jet gazeux supersonique, issu d'une tuyère de section carrée, butant contre un disque métallique et s'étalant en quatre gerbes orthogonales aux côtés de cette section carrée [6]. La corrélation entre cette expérience et celle d'Ahrens me paraît manifeste et l'on peut voir la cause d'un pareil écoulement en forme de croix dans le fait que le gradient de la pression, et par conséquent celui de la densité, est nul dans le voisinage des arêtes rectilignes d'un jet gazeux de section carrée et devient maximum en valeur absolue le long des lignes médianes de ses surfaces latérales ondulées.

Pour démontrer qu'il en est effectivement ainsi, j'aurai recours aux équations définissant l'écoulement presque rectiligne dans un pareil jet, que j'avais obtenues dans la Note précitée [6]. Après quelques transformations, on ramène ces équations à la forme

$$(1)\quad \begin{cases} x_1 = \varphi_1 - 4\sqrt{2}\,\alpha \sin\varphi'_1 \sin b\psi'_1 \sin b\psi'_2, & y_1 = \psi'_1 + 4\sqrt{2}\,\alpha b \cos\varphi'_1 \cos b\psi'_1 \sin b\psi'_2\,; \\ z_1 = \psi'_2 + 4\sqrt{2}\,\alpha b \cos\varphi'_1 \sin b\psi'_1 \cos b\psi'_2, & 2b^2 + 1 = \mathrm{M}^2 = \dfrac{q_1^2}{c^2}\,; \end{cases}$$

$$(2)\quad p - p_1 = \rho_1 q_1^2\, 4\sqrt{2}\,\alpha \cos\varphi'_1 \sin b\psi'_1 \sin b\psi'_2.$$

---

[2] *Mémorial des Poudres*, **8**, 2e partie, « Documents administratifs », 1893, p. 14.

[3] *Mémorial de l'Artillerie Française*, **9**, 1930, p. 961-972.

[4] *Zeitschrift für das gesammte Schiess und Sprengstoff Wesen*, **38**, 1943, p. 175.

[5] *Comptes rendus*, **222**, 1946, p. 1108.

[6] *Comptes rendus*, **223**, 1946, p. 62.

Les surfaces de courant $\psi'_1 = 0$, $\psi'_2 = 0$, $b\psi'_1 = \pi$, $b\psi'_2 = \pi$ sont, en raison de (2), des surfaces de pression $p = p_1$ et de vitesse $q = q_1$ constantes; les surfaces équipotentielles $\varphi'_1 = (2n+1)(\pi/2)$, $\pm n = 0, 1, 2, \ldots$, le sont également.

Les quatre côtés du jet étant symétriques par rapport à l'axe du jet, il suffira de calculer le gradient des pressions, par exemple sur la surface $b\psi'_1 = 0$. Il vient ainsi

$$\frac{\partial p}{\partial b\psi'_1} = \rho_1 q_1^2 4\sqrt{2}\,\alpha \cos\varphi'_1 \sin b\psi'_2. \tag{3}$$

Ce gradient est nul sur les arêtes $b\psi'_2 = 0$ et $b\psi'_2 = \pi$ et devient maximum en valeur absolue le long de la ligne médiane $b\psi'_2 = (\pi/2)$. Le signe du gradient de pression (3) correspond à celui de y; il est donc positif ou négatif selon que le jet se contracte ou s'évase.

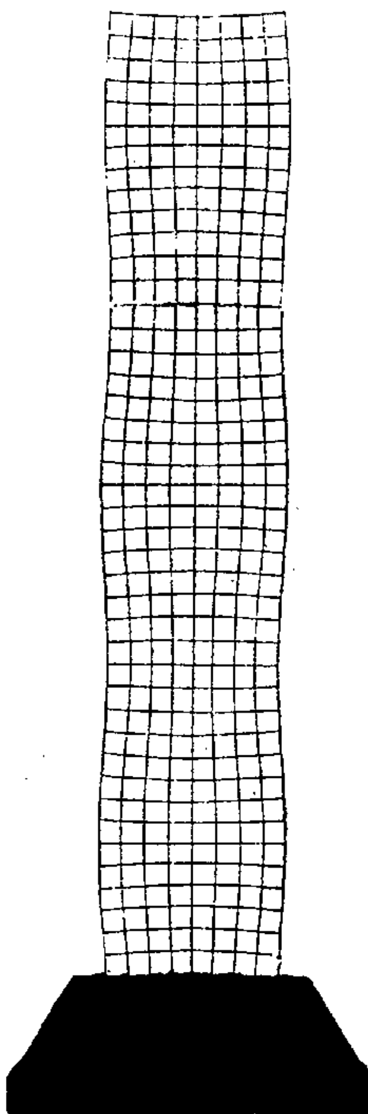


Fig. 1.

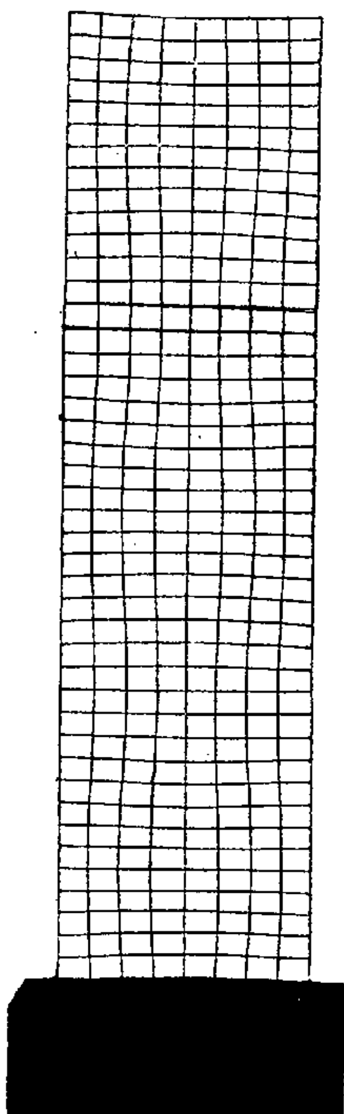


Fig. 2.

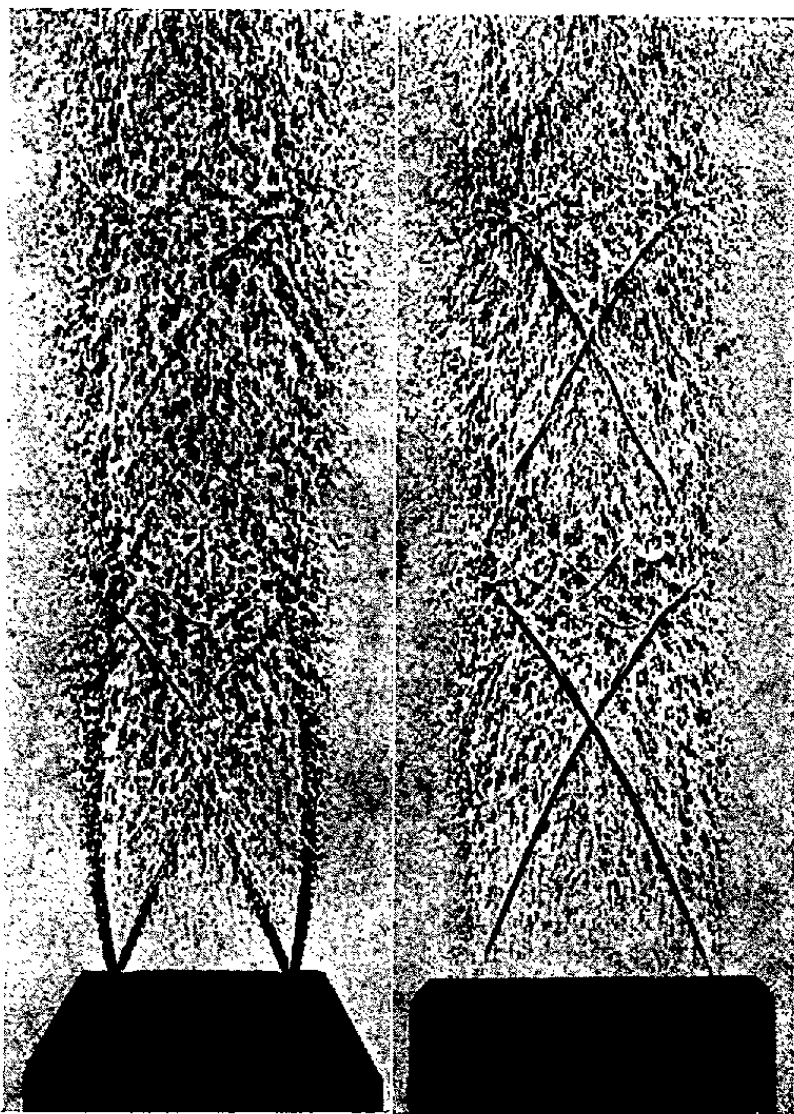


Fig. 3.

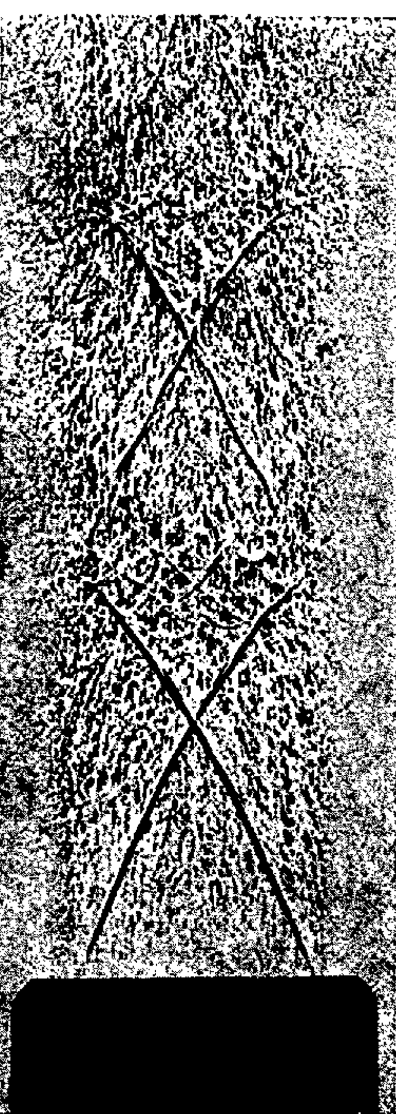


Fig. 4.

Les figures ci-contre permettent de comparer les lignes de courant dans les sections médiane (*fig.* 1) et diagonale (*fig* 2), calculées d'après les équations (1), aux écoulements dans les sections correspondantes (*fig.* 3 et 4), d'un jet réel enregistrés photographiquement par le procédé des ombres. Il résulte de cette comparaison que, dans la zone non turbulente au voisinage de l'orifice de la tuyère, la déviation de la lumière est fortement accusée sur les côtés du jet (*fig.* 3) et pratiquement nulle sur ses arêtes (*fig.* 4), en bon accord avec la théorie développée ci-dessus.

CORRESPONDANCE.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

Stanford University Publications. University Series. Library Studies. Volume I. *David Starr Jordan. A bibliography of his Writings*, 1871-1931. With a personal appreciation by Robert E. Swain. Compiled by Alice N. Hays.

ASTROPHYSIQUE. — *Sur la classification spectrale de RR Lyræ.* Note de Mlle **Anne-Marie Fringant**, présentée par M. André Danjon.

Un certain nombre de spectres de RR Lyræ ont été obtenus par Mlle R. Canavaggia et M. V. Kourganoff à l'aide du petit spectrographe à châssis oscillant de l'Institut d'Astrophysique [1] fixé au foyer Cassegrain du télescope de 82 pouces de l'Observatoire Mc Donald. Ces spectres ont été pris à diverses époques du cycle de variation de RR Lyræ sans toutefois que la phase correspondant à chaque spectre ait été nettement définie. Chaque cliché comportait également quelques spectres de BD + 41°3352 comme étoile de comparaison.

Ces documents ont été utilisés pour essayer de déterminer la classe spectrale de RR Lyræ par la méthode récemment décrite par D. Chalonge et L. Divan [2], et en même temps pour définir les caractéristiques de son spectre continu.

Il était pour cela nécessaire d'étudier au préalable l'étoile de comparaison BD + 41°3352. Le spectre de cette étoile a donc été comparé, à l'aide du même spectrographe fixé au foyer du télescope de 80 cm de l'Observatoire de Haute-Provence, à celui de HD 11241 qui a été très bien étudié à l'Institut d'Astrophysique. Les valeurs suivantes ont été obtenues pour les grandeurs définissant le type spectral de BD + 41°3352 :

$$\lambda_1 = 3755, \qquad D = 0,516,$$

ce qui dans le graphique (λ_1, D) [2] donne pour cette étoile le type B9. Son gradient absolu dans la région bleue-violette est $\varphi_b = 1,18$ valeur un peu trop forte pour le type B 9 : l'étoile doit donc être légèrement rougie par absorption interstellaire.

---

(1) A. Baillet, D. Chalonge et J. Cojan, *Ann. Astrophys.*, 15, 1952, p. 144.
(2) *Ann. Astrophys.*, 15, 1952, p. 201.

Les spectres de RR Lyræ mentionnés plus haut ont alors été comparés à ceux de BD + 41°3352 et les colonnes 1, 2, 3 du tableau donnent les caractéristiques extrêmes ainsi déterminées pour les grandeurs λ_1, D et φ_b relatives à RR Lyræ : ces données définissent sensiblement les types extrêmes de RR Lyræ au cours de son cycle.

La colonne 4 contient les types correspondant aux valeurs de λ_1 et D ainsi déterminées.

λ_1.	D.	φ_b.	Type.	φ_{0b}.
3741	0,511	1,55	F 0 II	1,80
3739	0,261	2,05	F 8 II	2,25

On peut, d'autre part, fixer approximativement les valeurs φ_{0b} de φ_b qui correspondent aux types ainsi définis : on les obtient en admettant que pour un type spectral donné, φ_b est indépendant de la classe de luminosité : on voit que ces valeurs, qui sont inscrites dans la colonne 5 sont nettement plus élevées que celles (colonne 4) relatives à RR Lyræ. Le spectre continu de RR Lyræ diffère donc très nettement de celui des étoiles « normales » (c'est-à-dire des étoiles de la classification de Yerkes qui ont permis à D. Chalonge et L. Divan d'établir leur graphique λ_1, D). Cette différence ne peut être attribuée à l'absorption continue interstellaire puisque RR Lyræ apparaît comme « bleuie » et non comme « rougie » par rapport aux étoiles ayant mêmes valeurs de λ_1 et D : elle tient vraisemblablement au fait que les étoiles qui entrent dans la classification de Yerkes [et par suite dans les graphiques (λ_1, D)] appartiennent à la population I de Baade, alors que RR Lyræ est un membre très caractéristique de la population II. On ne peut donc attribuer à RR Lyræ les types de la colonne 4 du tableau I : aucun des types de la classification de Yerkes (ni des autres classifications faites jusqu'ici) ne lui convient.

CHRONOMÉTRIE. — *Synchronisation d'un balancier annulaire par pressions périodiques sur le spiral.* Note (*) de M. **Raymond Chaléat**, transmise par M. Joseph Pérès.

1. Dans une précédente Note [1] j'ai montré comment, en partant de la forme quadratique qui représente l'énergie de déformation de l'arc de spiral piton-goupille et en utilisant les variables covariantes et contrevariantes pour relier les forces aux déplacements, on calculait la fonction perturbatrice provenant d'une goupille pressant périodiquement sur le spiral.

Un système balancier-spiral dont le moment d'inertie est J et la pulsation

(*) Séance du 6 juillet 1953.

[1] *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 141.

non perturbée ω, est soumis à des résistances passives se réduisant pratiquement à un couple de frottement constant $J\omega^2 f$, à un couple visqueux $J\omega\alpha\theta'$; l'entretien des oscillations est assuré par le couple moteur $J\omega^2\Gamma$ provenant d'un échappement caractérisé par ses angles d'impulsion i et de dégagement D. L'écart de fréquence entre le couple synchronisant de pulsation α et l'oscillateur est défini par la quantité η avec : $\omega^2 = \alpha^2(1+\eta)$.

2. Les *équations de synchronisation* sont avec ces notations et en reprenant pour le reste celles de la Note précédente :

$$2X = \eta y - \frac{\Gamma i D}{\pi y^2} + \frac{1}{2}\left(1 - \frac{EI}{\sigma V}\right)\left[\frac{\sigma y}{L} - \frac{\beta A}{H}\sin x\right] = 0,$$

$$2Y = -ay - \frac{4f}{\pi} + \frac{\beta A}{2H}\left(1 - \frac{EI}{\sigma V}\right)\cos x + \frac{2\Gamma i}{\pi y} = 0.$$

L'élimination du déphasage x entre ces deux équations fournit une équation du sixième degré en y qui définit l'amplitude du régime synchronisé en fonction des différents paramètres introduits. L'amplitude étant connue, le déphasage x est donné par sa tangente. Quant aux *conditions de stabilité* la première $(\partial X/\partial x) + y(\partial Y/\partial y) < 0$ est constamment vérifiée, la seconde

$$\frac{\partial X}{\partial x}\frac{\partial Y}{\partial y} - \frac{\partial X}{\partial y}\frac{\partial Y}{\partial x} > 0$$

donne après élimination de x, une inégalité du sixième degré en y.

3. Étant donné la complication de ces expressions et l'abondance de paramètres il est impossible de discuter dans le cas le plus général. Seuls des calculs numériques sur un exemple particulier sont praticables et encore sont-ils laborieux. J'ai effectué tous les calculs numériques pour une montre de diamétre 39 mm dont les différentes caractéristiques sont bien connues. J'ai pu ainsi tracer, pour une amplitude de régime autonome donnée, les courbes représentant l'amplitude y en fonction de l'écart global de fréquence, et ce pour différentes valeurs assignées à l'amplitude A du déplacement de la goupille.

Les conclusions que j'ai tirées de ce réseau de courbes sont, étant donné la similitude entre les différents dispositifs régulateurs des divers calibres, certainement valables pour d'autres systèmes balancier-spiral que celui que j'ai examiné.

4. Avant tout pour assurer un régime synchrone stable, indépendamment des variations accidentelles de la fréquence du secteur, *on doit chercher à obtenir une faible amplitude lors de la marche indépendante et à accroître au maximum l'amplitude A du déplacement alternatif imposé à la goupille.*

En effet, soit une amplitude du déplacement de la goupille synchronisante de 0,04 mm (soit encore le centième du rayon extérieur du spiral), la plage de stabilité, qui est de l'ordre de 3 mn/jour lorsque l'amplitude autonome est de 115°, est réduite à 1 mn/jour lorsque l'amplitude du régime purement entretenu est de 270°. Cette dernière plage de stabilité est nettement insuffisante, étant

donné les variations inévitables de la fréquence du réseau de distribution. Choisissons donc l'amplitude de régime autonome de 115°, qui, bien que relativement faible, assure un fonctionnement régulier de l'échappement indépendamment des variations des couples moteur et résistants. Nous pouvons accroître notablement l'amplitude A du déplacement de la goupille; pour $A = 0,13$ mm l'amplitude du régime synchrone est, à la résonance, de 240° et la largeur de la plage de stabilité correspond à 12 mn/jour.

On peut encore augmenter A sans pour cela atteindre l'amplitude limite du balancier (environ 6π) imposée par l'échappement à ancre; par exemple pour $A = 0,2$ mm l'amplitude synchrone y est de 340° et la plage de stabilité atteint une valeur correspondant à 24 mn/jour de variation de marche entre l'oscillateur et le couple périodique, ce qui est plus que suffisant.

5. Les calculs qui viennent d'être résumés ont été effectués sur le mécanisme particulier que j'avais choisi, mais certains artifices permettent d'accroître, si besoin en est, la plage de stabilité. J'ai pu montrer que la *création ou l'accroissement d'un défaut d'isochronisme entraîne un élargissement notable de la plage de stabilité*. Par exemple on peut sans inconvénient choisir un angle de dégagement de 17° au lieu de 12°, le retard correspondant lors du régime entretenu sera compensé par l'avance constante due à la présence de la goupille.

En effet, la goupille introduit une avance constante et pour que l'appareil horaire synchronisé fonctionne au voisinage de la résonance, on doit donner à l'oscillateur un retard systématique. Lors d'un arrêt intempestif du couple synchronisant (panne de secteur) l'appareil horaire doit fonctionner avec toute la précision dont il est capable; le dispositif qui réalise la synchronisation doit donc être prévu de telle manière qu'en l'absence de courant synchronisant la goupille soit fixée dans une position telle que le retard systématique soit annulé. J'ai montré que cette position d'arrêt de la goupille doit être, sensiblement, celle pour laquelle le spiral non déformé est en contact mais sans pression.

ÉLECTRICITÉ. — *Résistance d'un contact imparfait entre deux métaux. Comparaison avec les résultats expérimentaux relatifs aux couches minces granulaires.* Note (*) de MM. **Nicolas Nifontoff** et **Marcel Perrot**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Les auteurs étudient, pour un contact imparfait entre deux métaux, les courbes $\log R = f(\log I)$ obtenues théoriquement dans le cas de l'effet tunnel et de l'effet thermoélectronique et les comparent aux courbes expérimentales relatives aux couches minces.

L'un de nous a étudié récemment [1] [2], la conductibilité électrique par effet

(*) Séance du 15 juillet 1953.

(1) N. Nifontoff, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 2486.

(2) N. Nifontoff, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 24.

tunnel et par effet thermoélectronique d'un contact imparfait entre deux métaux identiques.

1. Si l'on construit pour ces deux effets les courbes $\log R = f(\log I)$ pour différentes valeurs de la distance l entre les deux métaux et du travail d'extraction χ, on constate qu'elles sont identiques entre elles, à une translation près. On peut distinguer sur chacune de ces courbes (*fig.* 1) trois domaines : une branche (D) (pour de très faibles valeurs de I) asymptotique à la droite $\log R = \text{const.} = \log R_0$ et pratiquement confondue avec elle, une région inter-

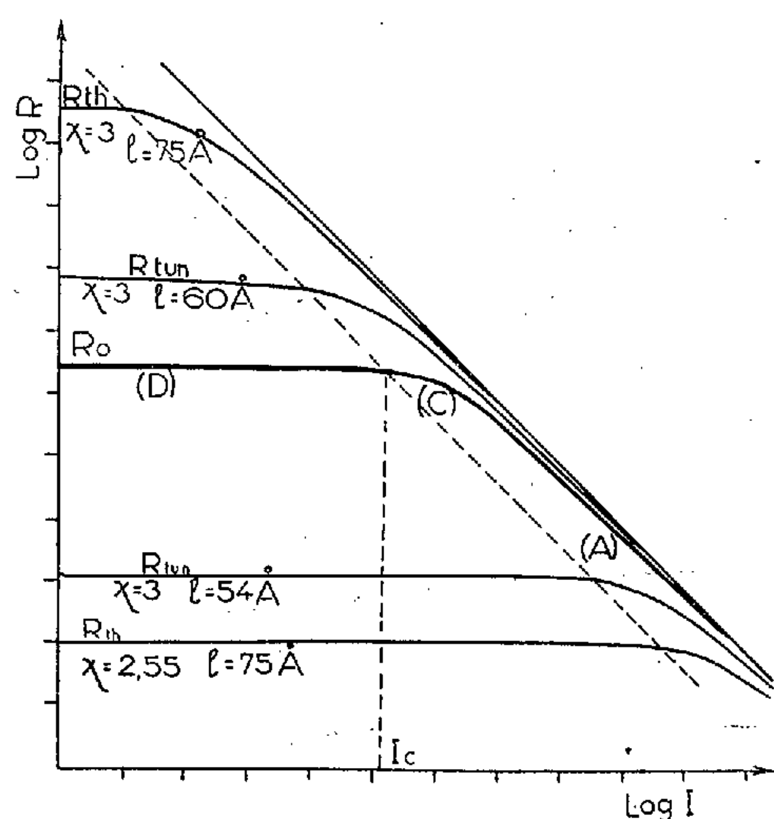


Fig. 1.

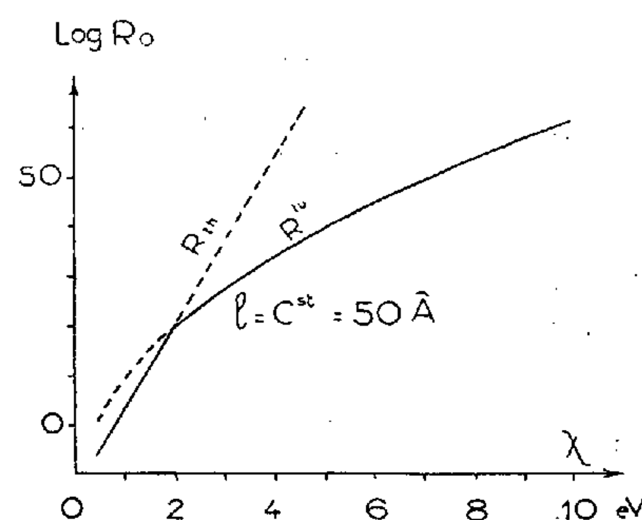


Fig. 2.

médiaire (C) et une branche (A) tendant asymptotiquement pour les grandes valeurs de I vers une droite de pente —1, pratiquement la même pour toutes les courbes. Pour l'effet thermoélectronique et avec des courants assez faibles (pour lesquels $V/l \ll 4e^2/l^2$, où V/l, champ électrique; e, charge de l'électron), on a ([2]) :

$$I = \frac{2B \,\mathrm{sh}\, V}{2kT}, \qquad \text{avec} \quad B = AT^2 e^{-\frac{\chi - \frac{e^2}{l}}{kT}},$$

ce qui donne $R = 2kTI^{-1} \arg \mathrm{sh}\, I/2B$. En posant $\mathcal{R} = BR/kT$, $\mathcal{I} = I/2B$, on a l'équation réduite simple $\mathcal{R} = \mathcal{I}^{-1} \arg \mathrm{sh}\, \mathcal{I}$. Elle montre bien que dans ce cas les courbes $\log R = f(\log I)$ peuvent se déduire l'une de l'autre par simple translation. L'équation réduite serait beaucoup plus difficile à établir dans le cas des courants plus forts ou de l'effet tunnel. La position de chaque courbe est définie par la valeur de R_0. Les figures 2 et 3 nous donnent les variations de R_0 avec χ et l; les courbes en trait plein correspondent à l'effet prépondérant.

2. Il est intéressant de rapprocher les résultats ci-dessus des courbes expéri-

mentales obtenues dans le cas des couches minces granulaires (3), (4), (5). Les courbes $\log(R) = f(\log I)$ sont de même forme que pour un contact unique mais leur pente a en chaque point de la région (c), est en général plus petite et varie peu aux grandes intensités. Le domaine (A) n'a pas été atteint expérimentalement. Appelons I_c la valeur de I pour laquelle la variation $\Delta R/R_0$ devient supérieure à une valeur donnée, par exemple 0,1 et mesurons pour différentes courbes les valeurs de a relatives par exemple à l'abscisse $I = 100\, I_c$. On trouve pour la courbe théorique $a = -0,85$; pour les couches minces de : Si (3), $a = -0,65$; Al (3), $-0,4 < a < -0,75$; Ag (3), $-0,3 < a < -0,6$; carbone (4), (5), $a \# -0,37$ (6).

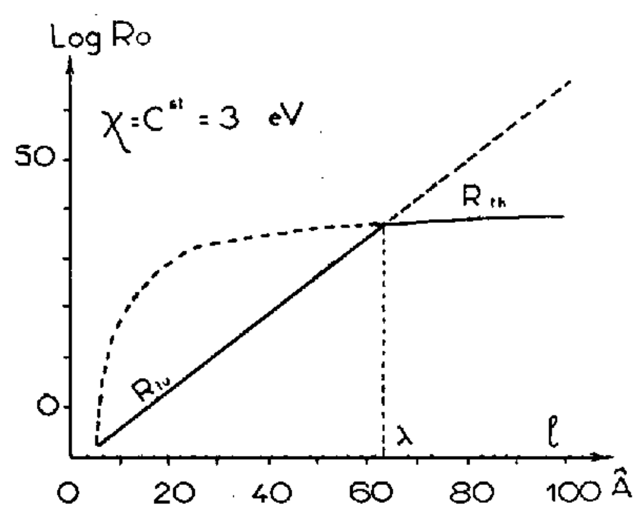


Fig. 3.

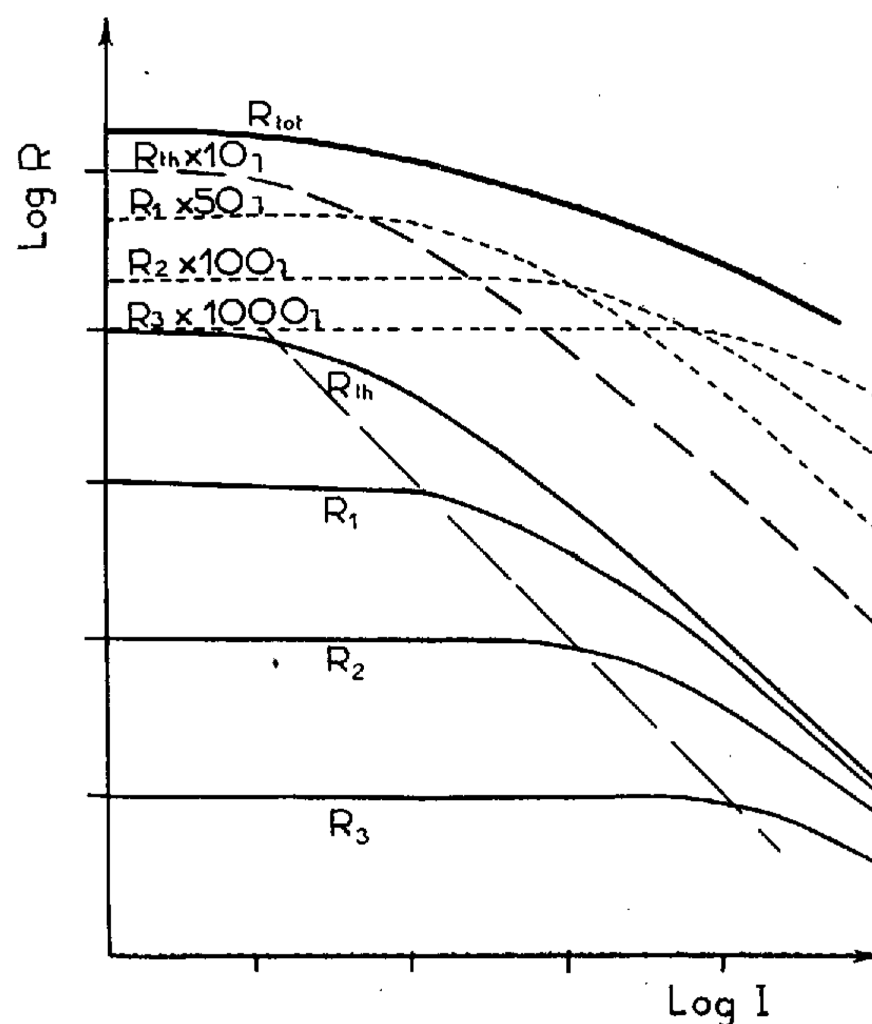


Fig. 4.

Une couche mince granulaire peut être considérée comme un groupement d'un grand nombre de contacts imparfaits entre grains constituant autant de résistances en série et en parallèle. La distance intergrains l variant d'un contact à l'autre, ceux-ci conduisent soit par effet tunnel (si $l < \lambda$) soit par effet thermoélectronique (si $l > \lambda$). La figure 3 montre que pour $l > \lambda$ la résistance R_{th} varie peu avec l. Considérons par exemple (*fig.* 4) un grou-

(3) M. PERROT et J.-P. DAVID, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1641.
(4) A. BLANC-LAPIERRE, M. PERROT et N. NIFONTOFF, *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 141.
(5) N. NIFONTOFF, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 1755.
(6) On a également obtenu pour les cristaux détecteurs au silicium, conduisant, comme on l'admet, par effet thermoélectronique : $a = -0,73$, pour les deux sens du courant (7).
(7) N. NIFONTOFF, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 1117.

pement en série (le long d'une ligne de courant) de 10 contacts conduisant par effet thermoélectronique, de résistance R_{th}, et d'un certain nombre de contacts conduisant par effet tunnel, de résistance R_1, R_2, R_3 (les courbes en trait plein sont les courbes théoriques relatives à chacun de ces contacts pris isolément). Nous voyons que la courbe relative à la résistance totale aura dans la région C une pente d'autant plus faible que le nombre des contacts les moins résistants sera grand.

MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE. — *Sur l'obtention d'images électroniques de surfaces bombardées par des ions.* Note (*) de M. **Albert Septier**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Toute surface bombardée par des ions émet des particules de nature différente, en particulier des électrons secondaires. Le coefficient γ d'émission secondaire est de l'ordre de 1 pour des énergies supérieures à quelques milliers d'électrons-volts ([1]), mais diffère suivant la nature de la cible. On a sensiblement, pour les métaux : $1 \leq \gamma \leq 2$, pour des énergies de l'ordre de 10 keV.

Nous avons utilisé cette émission électronique secondaire pour obtenir une image électronique de la cible à faible grandissement, grâee à l'emploi d'un dispositif simple comportant :

— une source d'ions;

— un objectif à immersion classique décrit dans des Notes précédentes ([2]).

La source d'ions peut être de deux types : gazeuse ou solide.

Dans le premier cas, un faisceau d'électrons primaires ionise le gaz résiduel, dans une région voisine de l'axe du système optique, et les ions formés sont accélérés par la d. d. p. existant entre leur point de formation et la cathode cible. Nous avons utilisé le dispositif de la figure 1 : l'échantillon K à examiner est percé sur son pourtour de trous très fins tels que T_1 et T_2, et bombardé sur sa face supérieure par un faisceau électronique F. Les pinceaux ionisants F_1 et F_2 issus de T_1 et T_2, loin de l'axe optique Oz, convergent en C et peuvent être éliminés à la sortie de l'objectif par un diaphragme D. Les ions formés, en majorité en C, iront frapper le centre de K. Seul le faisceau électronique secondaire utile peut franchir D et va contribuer à la formation de l'image. La luminosité, pour un courant ionisant constant, varie avec la pression du gaz résiduel : une pression p de l'ordre de 10^{-4} mm de mercure semble la plus favorable.

Dans le second cas, un canon triode à ions est placé immédiatement sous l'anode de l'objectif. Les ions sont dans ce cas de nature connue, et d'énergie

---

(*) Séance du 15 juillet 1953.

([1]) G. Couchet, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 944.

([2]) A. Septier, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 1621.

connue, puisque accélérés sous toute la d.d.p. de fonctionnement, accrue de la tension auxiliaire appliquée au canon. La source d'ions S (*fig.* 2), de révolution, est constituée par un filament de tungstène en forme d'anneau, enrobé de β-spodumène synthétique, substance qui constitue une source d'ions Li^+ très intense lorsqu'elle est portée à une température de l'ordre de 1 000 à 1200° C (3).

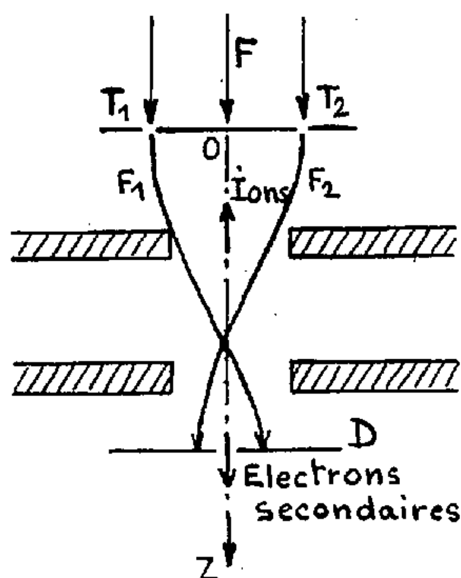


Fig. 1.

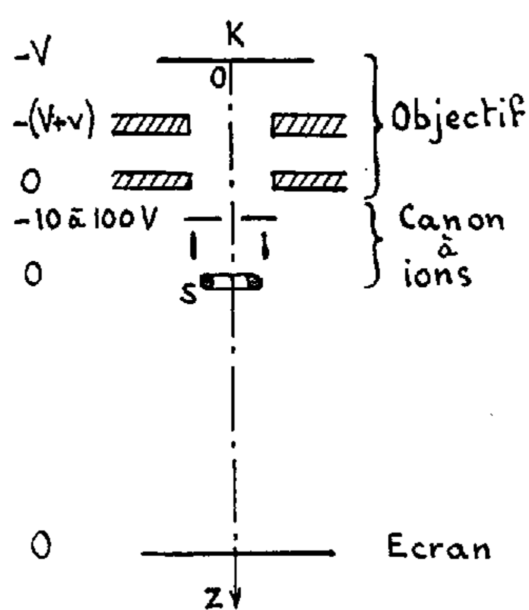


Fig. 2.

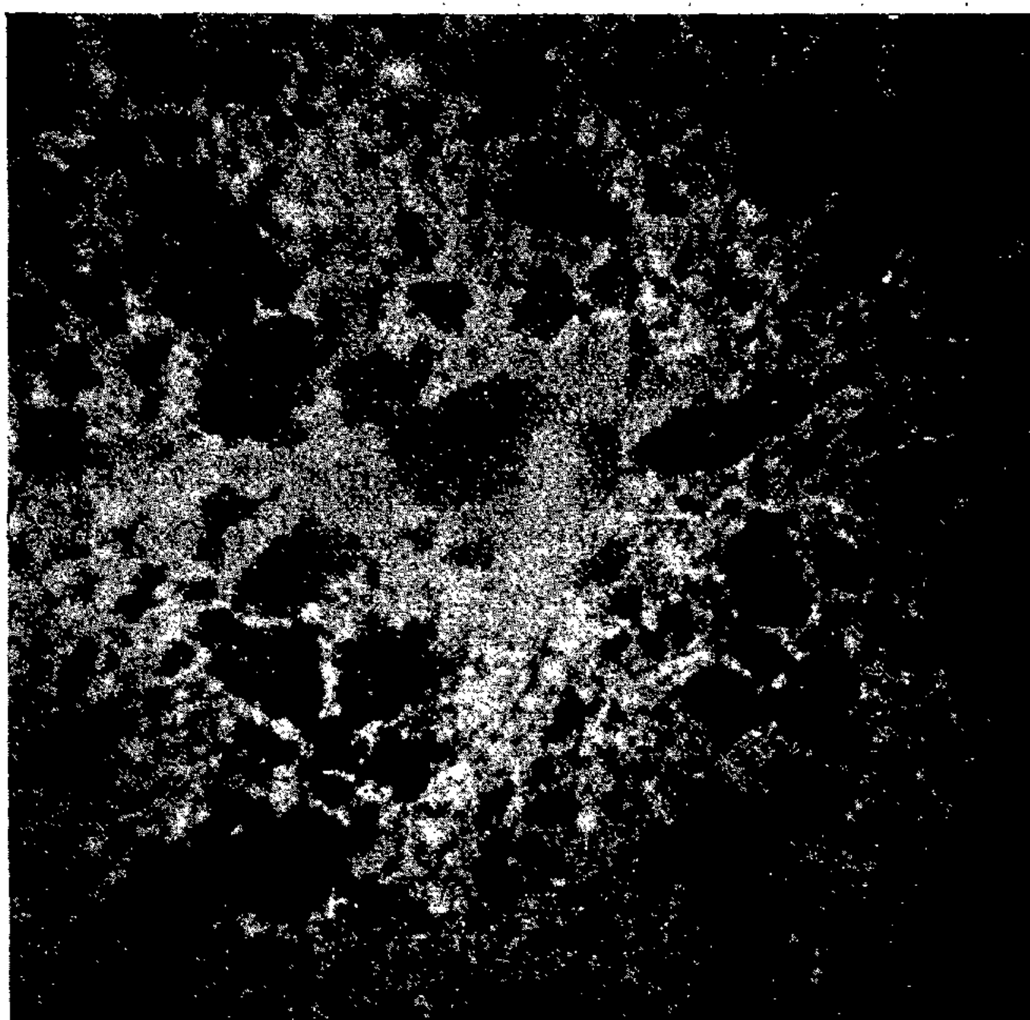


Photo 1. — (× 200).

De plus, l'objectif constitue un système focalisateur qui permet de concentrer les ions au centre de la cathode, grâce au réglage de l'énergie d'injection initiale des ions dans l'espace anodique. En effet, le calcul montre que les trajectoires ioniques issues de S, à une distance r_0 de l'axe, recoupent celui-ci une ou deux fois selon la valeur de la tension Φ_0 appliquée à l'anode du canon à ions. En réglant Φ_0 entre 10 et 100 V — pour une tension totale de fonctionnement de 10 kV — le second « cross-over » du faisceau ionique se forme sur K.

Résultats. — 1° La méthode permet d'obtenir à froid l'image de surfaces non justiciables du microscope à émission thermoélectronique. Mais l'expérience montre que pour un objet homogène, cristallisé ou non, l'émission est

(3) G. Couchet, *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 1013.

uniforme : les seuls détails visibles sont dus exclusivement aux reliefs superficiels. Les plages cristallines d'orientation différente — qui donnent par émission thermoélectronique des images très contrastées — sont ici invisibles, sauf si les limites de grains sont en relief. Le coefficient d'émission secondaire varie en effet très peu avec l'orientation cristalline. Par contre, les échantillons hétérogènes donnent des images d'autant plus contrastées que le coefficient γ des divers constituants est plus différent; la photographie 1 montre l'aspect d'un matériau mixte formé d'alumine et de chrome ($G = 200$).

2° Le dispositif de la figure 1 se révèle plus maniable et donne des résultats équivalents sinon supérieurs, bien que les ions incidents aient des énergies d'impact très variables, et soient de nature différente (ions moléculaires gazeux). On pourrait penser que le spectre d'énergie des électrons secondaires est dans ce cas plus étendu, et par suite les images de qualité inférieure. Mais si l'on se réfère aux rares travaux sur ce sujet ([1]), et relatifs à des surfaces non dégazées, on s'aperçoit que pour des énergies ioniques comprises entre 1 et 10 keV, et des ions de nature très différente, l'énergie la plus probable des électrons secondaires $\overline{\Phi}_0$ est de l'ordre de 3 eV. Le pouvoir séparateur d'un microscope électronique à émission, proportionnel à $\overline{\Phi}_0$, est couramment de l'ordre de 200 mμ avec une émission thermoélectronique, et des valeurs de $\overline{\Phi}_0$ comprises entre 0,1 et 0,25 eV. Il ne pourra donc être ici abaissé en dessous de quelques microns. Notons ici que le spectre d'énergie des électrons secondaires émis par impact d'électrons est sensiblement identique.

OPTIQUE. — *Sur l'utilisation d'un microscope à grande distance frontale pour l'étude de jets pulvérisés.* Note (*) de MM. **Frank Ferrié**, **Raoul Eddi**, **Santosh Kumar Banerjea** et **Numa Manson**, présentée par M. Gustave Ribaud.

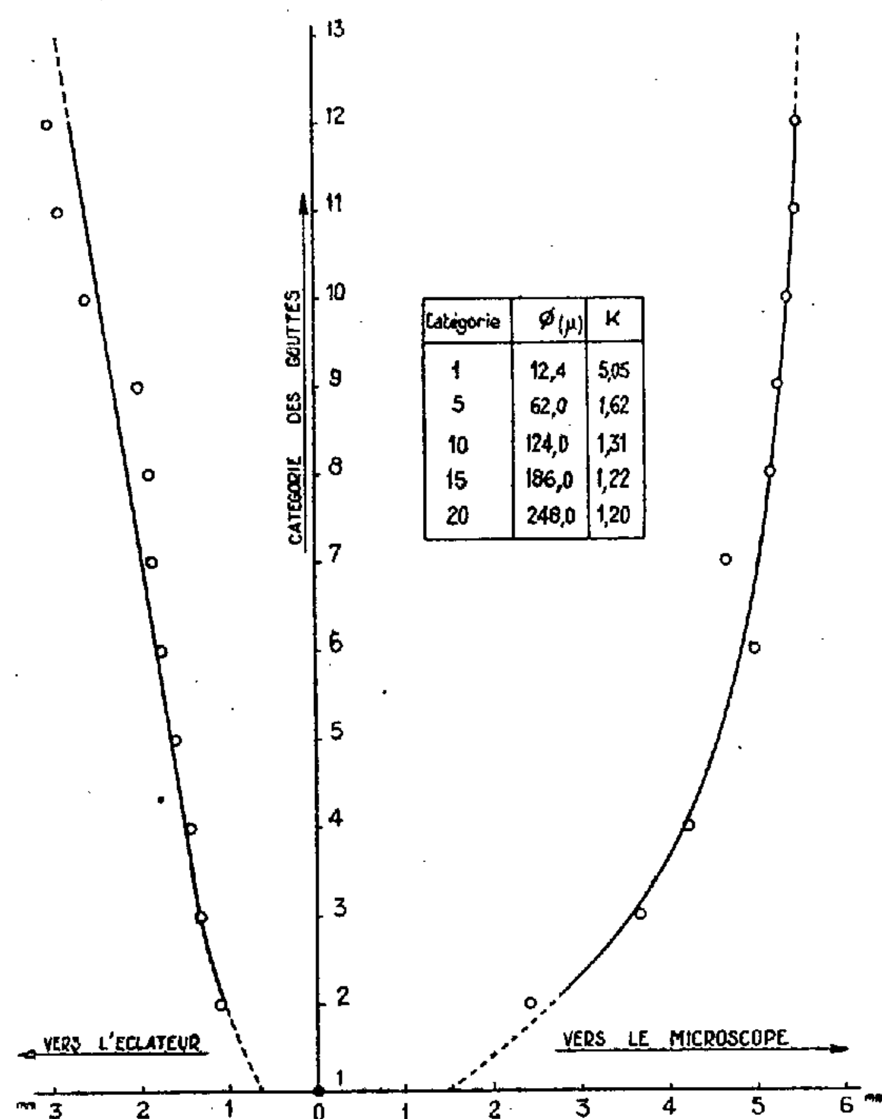
1. Dans une Note antérieure ([1]), un appareillage et le principe de son étalonnage pour l'étude de jets de liquides pulvérisés ont été décrits. Cet appareillage avait des « domaines de visibilité » relativement restreints (2,5 mm pour les gouttes de 67 μ) et permettait de dénombrer les gouttes à partir de 4 μ. Cependant, en raison de la faible distance frontale du microscope (11 mm) toute observation dans un jet en combustion était exclue. En outre, étant donné le nombre relativement peu élevé de gouttes observables sur chaque microphotographie, l'établissement d'histogrammes nécessitait la prise d'une dizaine de clichés en un même point du jet.

2. Afin d'y remédier, nous avons cherché à réaliser un dispositif ayant

(*) Séance du 15 juillet 1953.

([1]) F. Ferrié et N. Manson, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 2254.

une distance frontale plus grande et un « domaine de visibilité » plus étendu. Dans ce but, nous avons utilisé un objectif × 2,5 et un oculaire × 20 montés à 80 mm l'un de l'autre, le grossissement global × 30 étant finalement obtenu en disposant les plaques photographiques (9 × 12) à 70 cm de l'oculaire. Le montage ainsi réalisé avait une distance frontale de 114 mm et des « domaines de visibilité » [déterminés par la même méthode que précédemment ([1])] nettement plus étendus (*fig.* 1) (6,2 mm pour les gouttes



Catégorie	Ø (μ)	K
1	12,4	5,05
5	62,0	1,62
10	124,0	1,31
15	186,0	1,22
20	248,0	1,20

Fig. 1.

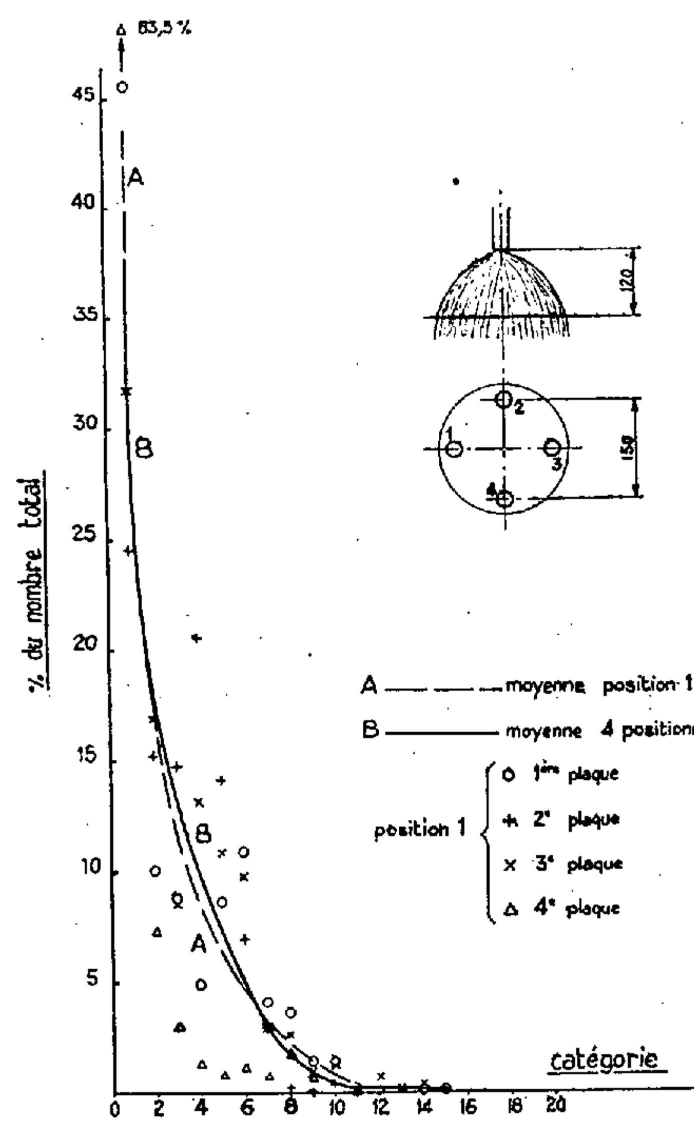


Fig. 2.

de 62 μ). En outre, la variation du diamètre de l'image de chaque catégorie de gouttes (de 12,4 en 12,4 μ) en fonction de leur distance par rapport au plan de mise au point s'est trouvé être éliminé et les « domaines de visibilité » définis avec une très bonne précision (erreur moyenne de l'ordre de ± 8 % contre ± 20 % avec le premier appareillage).

Le nombre de gouttes observables sur les microphotographies (chacune couvrant une surface dans le jet d'environ 10 mm^2) atteint 150-200 dans le cas des jets les plus denses examinés par nous, ce qui permet l'établissement d'histogrammes relatifs à un volume unitaire de 100 mm^3 (coefficient K de « remise au mille » variant de 5,05 à 1,20 pour les gouttes de 12,4 à 248 μ), avec 4-5 micro photographies seulement.

En revanche, le pouvoir de résolution du nouveau montage est nettement plus faible, les gouttes les plus petites discernables sur les microphotographies n'étant plus que de 12-15 μ.

3. A titre d'exemple, nous donnons sur la figure 2 les résultats obtenus avec un injecteur pour turbine à gaz alimenté en kérosène (débit 300 l/h) dont on a examiné la qualité de la pulvérisation en quatre points répartis sur un cercle de 160 mm de diamètre dans un plan distant de 120 mm de la tête de l'injecteur. Les points indiquent la répartition d'après quatre microphotographies prises au point I, la courbe A est la moyenne de ces dernières et la courbe B la moyenne de toutes les microphotographies prises (4×4).

4. Le nouvel appareillage a été également utilisé pour aborder l'étude d'un jet de gas-oil allumé produit par un brûleur à pulvérisation pneumatique [1]. La synchronisation entre l'éclateur et un obturateur au 10^{-2} de seconde permet d'obtenir des micrographies comparables au point de vue du contraste à celle dans le jet non enflammé, la lumière émise par la flamme n'impressionnant pratiquement pas la plaque. Cependant, le front de flamme n'étant stable qu'en moyenne, l'étude de la structure du jet dans son voisinage immédiat, n'a pas encore donné de résultats sûrs.

OPTIQUE CRISTALLINE. — *Fluorescence de l'acénaphtène cristallisé à 20° C.* Note (*) de M. **Paul Pesteil**, présentée par M. Jean Cabannes.

L'analyse, en lumière polarisée, de la fluorescence d'un monocristal de naphtalène a permis de montrer que le dipôle est, en gros, parallèle à la largeur M de la molécule [1]. Cependant, en examinant de plus près la polarisation des bandes, j'ai été conduit à penser que certaines d'entre elles ont une composante parallèle à la longueur L; parmi les dix bandes étudiées, que j'avais appelées *a*, *b*, ..., *j*, les bandes *a*, *b*, *e*, *h* seules correspondaient à une transition parallèle à M.

Afin de m'assurer de la réalité de ces résultats, j'ai choisi d'étudier la fluorescence de l'acénaphtène, qui est un naphtalène éthylé. La position du radical $—CH_2—CH_2—$ doit provoquer un déplacement bathochrome des bandes M et laisser inchangées, les bandes L. Cette prévision peut, en principe, être vérifiée sur le spectre de fluorescence d'une solution d'acénaphtène, mais la largeur des bandes et leur chevauchement risquent de rendre vain tout essai d'interprétation. L'orientation des molécules dans un champ cristallin permet de faire, sans ambiguïté, la part de chacune des transitions possibles.

La structure du cristal d'acénaphtène a été longtemps discutée. Les données les plus récentes, celles de Kitajgorodskij [2], sont les seules à retenir car elles

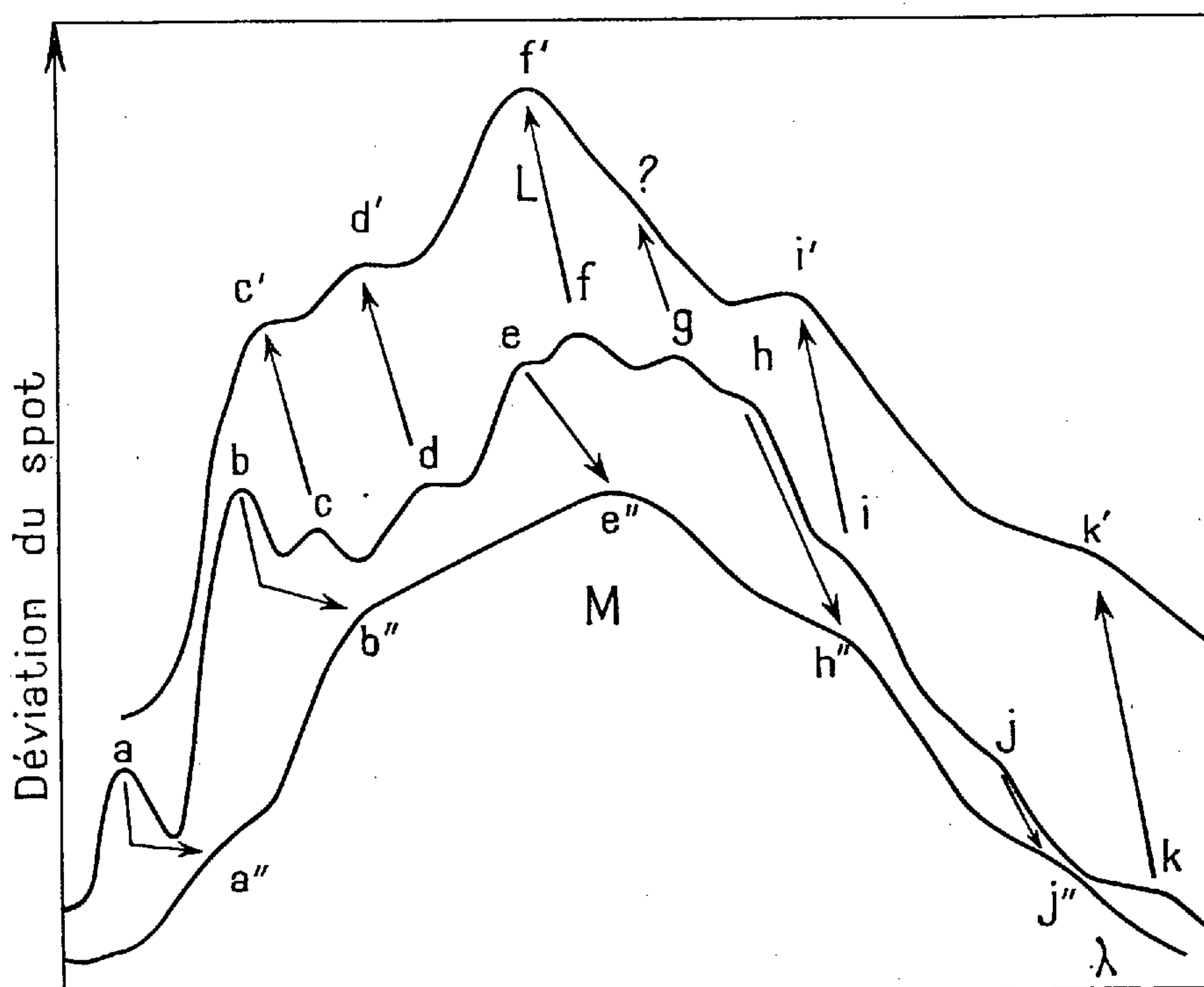
(*) Séance du 6 juillet 1953.

[1] *Comptes rendus*, **235**, 1952, p. 150.

[2] *Žur. fiz. Khim.*, **23**, 1949, p. 1036-1057.

expliquent convenablement les polarisations des vibrations externes de la molécule, obtenues par M. J. P. Mathieu et M. et M[me] Écollan; ces résultats seront publiés prochainement.

La maille appartient au groupe $C_{2v}^2(Pcm)$ et contient quatre molécules groupées en deux paires indépendantes. Si l'on appelle M la direction de la liaison C—C commune aux deux noyaux benzéniques et L la direction qui lui est perpendiculaire dans le plan de la molécule, les résultats de Kitajgorodskij montrent que, pour la première paire, M_1 et L_1 sont respectivement parallèles aux axes cristallographiques *a* et *b* et que, pour la deuxième paire, L_2 est parallèle à *b* et M_2 fait un angle de 27° avec *c*. On voit facilement que cette orientation des molécules est très favorable à une séparation complète des deux spectres correspondant à des vibrations respectivement parallèles à L et à M.



Je reproduis les deux microphotogrammes correspondant aux vibrations parallèles à L et à M, et j'ai placé entre eux un microphotogramme du spectre de fluorescence du naphtalène; on voit que :

1° Les deux spectres L et M sont très différents.

2° On retrouve dans M les bandes *a*, *b*, *e*, *h* du naphtalène élargies et déplacées de 60 Å environ vers les faibles énergies.

3° Les bandes parallèles à L correspondent aux bandes *c*, *d*, *f*, *g*, *i* du naphtalène. Elles sont légèrement déplacées vers les courtes longueurs d'onde.

Bandes	a.	b.	c.	d.	e.	f.	g.	h.	i.	j.
L.	–	–	3252	3312	–	3412	?	–	3596	–
Naphtalène	3186	3240	3285	3338	3390	3440	3505	3542	3605	3690
M.	3250	3300	–	–	3456	–	–	3606	–	3754

Ces résultats auraient été difficiles à obtenir avec des solutions liquides ou solides ou bien avec la vapeur, à cause de l'impossibilité de séparer complètement des spectres émis par la même molécule et correspondant à deux transitions orthogonales et d'énergies voisines.

Nous avons entrepris, M. M. Barbaron et moi-même, l'étude de l'acénaphtène à 4°K. La résolution des bandes en raies fines permet de mieux comprendre la structure vibrationnelle et de localiser la transition électronique pure. Cette étude fera l'objet d'une prochaine publication.

SPECTROSCOPIE. — *Les bandes d'absorption* (OH) *du phénol entre* 1100 *et* 1400 cm⁻¹. Note (*) de M. **Pierre Barchewitz**, présentée par M. Jean Cabannes.

Dans la région de 3 μ, sont situées les bandes d'absorption fondamentales dues à la vibration de valence du groupement oxhydrile (OH). La position et l'intensité de ces bandes dépendent du degré d'association des molécules. On observe vers 3 600 cm^{-1} une bande fine caractéristique de l'existence de groupements oxhydriles de molécules non associées, et vers 3 350 cm^{-1} une bande d'absorption très large et de structure complexe, due au contraire aux molécules associées.

Les bandes d'absorption correspondant aux fréquences de déformation (OH) et situées entre 1100 et 1400 cm^{-1} sont beaucoup moins connues [1]. Nous avons étudié l'absorption du phénol à l'état pur et en solution dans le tétrachlorure de carbone, à des concentrations de plus en plus faibles, au moyen d'un spectrographe Perkin-Elmer à simple faisceau.

Les mesures d'absorption sont peu précises par suite de l'existence des bandes d'absorption propres du solvant et de la vapeur d'eau atmosphérique.

Dans le spectre du phénol à l'état pur ou en solution à forte concentration, on observe deux bandes d'absorption relativement larges situées au voisinage de 1370 cm^{-1} (7,30 μ) et 1230 cm^{-1} (8,10 μ).

Pour des solutions très diluées, les deux bandes précédentes disparaissent

(*) Séance du 15 juillet 1953.

[1] F. A. Smith et E. C. Creitz, *J. Research. Nat. Bur. Standards*, **46**, 1951, p. 145; Communication de A. V. Stuart et G. B. Sutherland au Congrès de Spectroscopie, Paris, 1953.

totalement et on voit apparaître deux nouvelles bandes relativement fines situées respectivement à 1340 cm^{-1} (7,46 μ) et 1175 cm^{-1} (8,49 μ).

Contrairement aux résultats obtenus dans la région de 3 000 cm^{-1}, les bandes fines observées que l'on attribue à des vibrations de déformation (OH) de molécules non associées sont déplacées vers les basses fréquences par rapport aux bandes (OH) larges qui caractérisent les molécules associées.

L'existence de plusieurs bandes (OH) de déformation correspond aux diverses possibilités de déformation du groupement (OH) par rapport aux éléments de symétrie de la molécule.

Nous avons également étudié le spectre d'absorption du dibutyle tertiaire paracrésol à l'état solide qui possède une fonction oxhydrile caractérisée par une bande (OH) libre très intense à 3730 cm^{-1} (2,679 μ); aucune bande (OH) associée n'est observable pour ce composé dans la région de 3 μ. Au contraire, au voisinage de 1300 cm^{-1}, on observe une bande qui se déplace vers les courtes longueurs d'onde et dont l'intensité croît quand la concentration diminue, cette bande pourrait être attribuée à une vibration (OH) de déformation.

PHYSIQUE MOLÉCULAIRE. — *Étude, à l'aide de la thermobalance et du spectre d'absorption infrarouge, du sulfate de calcium anhydre, hydraté et deutéré.* Note de Mlle **Claude Pain**, MM. **Clément Duval** et **Jean Lecomte**, transmise par M. Jean Cabannes.

Les spectres d'absorption infrarouges (entre 2100 et 3600 cm^{-1} environ), de sulfates de calcium, anhydre, hydraté ou deutéré, étudiés à l'état de poudre, fournissent des distinctions analytiques au moyen de bandes caractéristiques, soit du groupement SO_4, soit des molécules H_2O ou D_2O.

Nous avons enregistré, entre 2100 et 3600 cm^{-1} environ, à l'aide d'un spectromètre Perkin-Elmer 12 C, équipé avec un prisme de fluorure de lithium, les spectres d'absorption infrarouges relatifs aux corps suivants :

1. Gypse à l'état de lamelle;
2. Gypse à l'état de poudre;
3. Sulfate de calcium dihydraté artificiel;
4. Sulfate de calcium dideutéré;
5. Sulfate de calcium semi-hydraté;
6. Sulfate de calcium semi-deutéré;
7. Sulfate de calcium mixte de formule $CaSO_4 . 1/2 D_2O . 3/2 H_2O$;
8. Sulfate de calcium anhydre, porté à 300°;
9. Sulfate de calcium anhydre, porté à 800°;
10. Sulfate de calcium anhydre, porté à 1005°;
11. Anhydrite naturelle.

Ces composés, sauf le numéro 1, ont été étudiés à l'état de poudre sèche ou humectée d'hexachlorobutadiène, entre lamelles de chlorure de sodium, suivant la technique habituelle.

Afin de partir de produits bien définis, nous avons obtenu le semi-hydrate $CaSO_4 . 1/2H_2O$ en chauffant le dihydrate artificiel dans la thermobalance à plume de Chevenard, en atmosphère saturée de vapeur d'eau, tout en inscrivant la courbe de thermolyse et s'arrêtant à 150°, milieu du palier horizontal correspondant. Le dideutérate $CaSO_4 . 2D_2O$ provenant du traitement par l'eau lourde de titre supérieur à 99 %, en caisson étanche, du sulfate de calcium anhydrisé à 300° seulement, a été de même thermolysé en atmosphère saturée d'eau lourde, de façon à obtenir le deutéro-plâtre à 154-155°, sous la pression atmosphérique. Ce dernier, gâché avec de l'eau distillée légère, permet d'obtenir le composé mixte numéro 7.

La composition de tous ces corps a été rigoureusement contrôlée par analyse chimique.

Les maxima mesurés se rangent dans deux régions principales d'absorption A et B, figurées dans le tableau ci-dessous.

	Région A (cm^{-1}).	Région B (cm^{-1}).
1....	2122 (F), [2199 (m), 2238 (f)]	3244 (f), 3334 (f), 3491 (F), 3580 (f)
2....	2113 (m), [2203 (m), 2245 (tf)]	3240 (f), 3340 (f), 3405 (F), 3542 (F)
3....	2114 (aF), 2213 (aF)	3340 (f), 3402 (TF), 3533 (TF)
4....	[2110 (F), 2116 (f)], 2189 (f)	2241 (f), 2271 (f), 2407 (f), 2456 (f), 2514 (TF), 2590 (F), 3402 (F), 3496 (F)
5....	2089 (aF), 2128 (aF), 2208 (m), 2260 (m)	3207 (f), 3551 (TF), 3584 (TF)
6....	2090 (aF), 2130 (aF), 2208 (f), 2266 (f)	2538 (TF), 2634 (TF), 2681 (TF), 3551 (TF), 3589 (TF)
7....	2110 (m), 2203 (m)	2852 (aF), 2920 (aF), 3240 (m), 3400 (TF), 3533 (TF)
8....	2090 (m), 2128 (m), 2212 (f)	3417 (f), 3551 (F), 3607 (TF)
9....	[2130 (F), 2140 (f)], 2236 (m)	3400 (f)
10....	2122 (F), 2134 (f), 2236 (aF)	3098 (tf), 3152 (tf), 3250 (tf), 3371 (tf)
11....	[2130 (F), 2138 (f)], 2236 (f)	3402 (f)

En ce qui concerne la région B, on peut remarquer que malgré toutes les précautions prises (manipulation, confection des cuves en caisson étanche), certains corps « anhydres » présentent néanmoins des bandes de l'eau ordinaire (sulfate à 800°, sulfate à 1005°, anhydrite). Les dérivés deutérés 4 et 6 possèdent aussi et d'une façon marquée, les bandes de l'eau légère.

On notera que les bandes fortes de la région B, caractéristiques de H_2O et de D_2O, ne sont pas à la même place suivant qu'il s'agit des corps à 2 H_2O ou 2 D_2O, d'une part et 1/2 H_2O ou 1/2 D_2O d'autre part.

Dans le cas du composé mixte (7), les maxima relatifs à D_2O comme à H_2O se rapprochent des positions caractéristiques des dihydrate et dideutérate et

non pas des semi-hydrate et semi-deutérate. Enfin, dans ce dernier corps, l'existence de trois bandes entre 2598 et 2681 cm^{-1} fait penser à l'existence de molécules d'eau semi-lourde HOD.

Le sulfate de calcium (n° 8) issu du plâtre, malgré son chauffage à 300°, donne un spectre indiquant nettement la présence de molécules d'eau à des positions voisines de celles du semi-hydrate, mais, croyons-nous, en très faible quantité, car la courbe de thermolyse montre, à 300°, un palier horizontal laissant supposer que la déshydratation est totalement terminée.

Passons maintenant à la région A. Bien que l'eau y présente une région d'absorption (variant entre 2100 et 2200 cm^{-1} environ, suivant la température), il semble bien que les maxima soient produits, en grande partie, par le groupement SO_4. L'anhydrite (11), comme les sulfates chauffés (9 et 10), présente une bande forte et une bande faible dans le voisinage de 2120-2130 cm^{-1} et une autre forte ou moyenne vers 2236 cm^{-1}. Les corps à 2 H_2O et 2 D_2O fournissent vers 2120-2130 cm^{-1} des spectres analogues aux précédents; mais l'on observe un déplacement vers 2210 cm^{-1} de la bande signalée vers 2236 cm^{-1}; le composé à 2 D_2O donne trois autres bandes faibles de nature encore inconnue. Les corps à 1/2 H_2O et 1/2 D_2O se distinguent des précédents avec deux bandes d'intensité moyenne vers 2090 et 2130 cm^{-1} et une autre faible vers 2210 cm^{-1}.

Ce travail s'intègre dans une étude générale relative à la constitution de l'eau dans les cristaux et nous nous proposons de revenir sur la question particulière des sulfates de calcium, non seulement, pour les régions citées, mais encore pour la partie du spectre comprise entre 6 et 15 μ pour laquelle les enregistrements ont déjà été effectués.

PHYSIQUE CORPUSCULAIRE. — *L'amortissement des oscillations bétatroniques dans le cosmotron*. Note de M. **Joseph Seiden**, présentée par M. Louis de Broglie.

On montre que l'accélération des particules dans un cosmotron à forte convergence a pour effet d'amortir les oscillations bétatroniques : leur amplitude varie, dans le cas d'un champ magnétique linéaire, comme $1/\sqrt{mv_\varphi}$, inverse de la racine carrée du moment angulaire [1].

1. L'intégration rigoureuse des équations qui régissent le mouvement des particules accélérées dans un synchrotron à forte convergence [2] semble difficile. Il est cependant possible de déterminer l'évolution des oscillations bétatroniques au cours d'un cycle accélérateur soit en appliquant les théorèmes

---

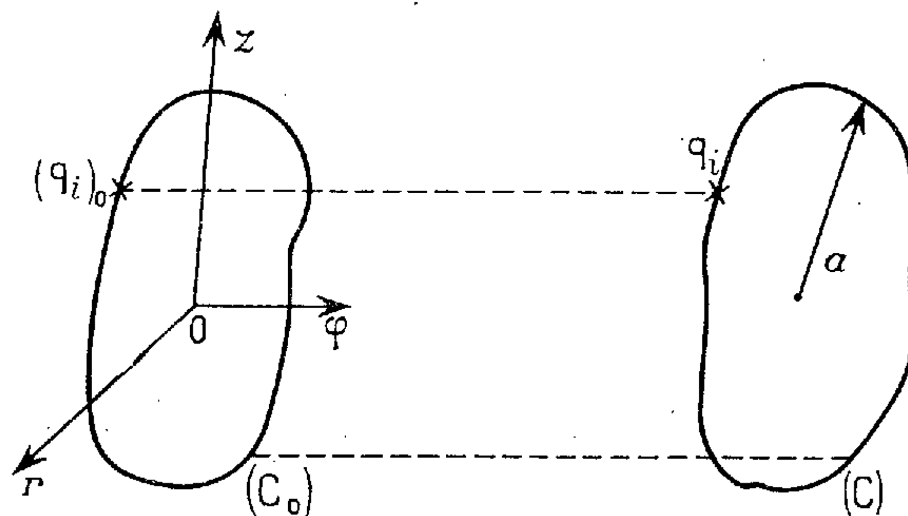
(1) Ce résultat a été obtenu dans un cas particulier par J. S. Bell (*Basic Algebra of the strong focussing System*, janvier 1953), mais son raisonnement suscite des objections.

(2) Courant, Livingston et Snyder, *Phys. Rev.*, 88, 1952, p. 1190.

d'invariance adiabatique à des équations approchées du mouvement dues à Sigurgeirsson ([3]), soit plus généralement et plus simplement à l'aide d'un invariant intégral introduit par Poincaré ([4]).

A cet effet, considérons un ensemble de particules, soumises à l'accélération, dont les positions $(q_i)_0$ à un instant t_0 se situent sur un contour fermé (C_0), et dont les moments associés sont $(p_i)_0$. $\left[\text{On a } \vec{p} = m\left(d\vec{q}/dt\right) + e\left(\vec{A}/c\right), \text{où } \vec{A}\right.$ est le potentiel-vecteur du champ électromagnétique accélérateur$\left.\right]$. A un instant postérieur t, ces particules occupent des positions q_i sur une courbe fermée (C) et ont des moments p_i. Les équations du mouvement de ces particules étant mises sous la forme d'Hamilton, le théorème de Poincaré permet d'en déduire que

$$\oint_{(C)} \vec{p}\,d\vec{q} = \sum \oint_{(C)} p_i dq_i = \sum_i \oint_{(C_0)} (p_i)_0\,(dq_i)_0 = \text{const.} \tag{1}$$



2. Dans notre synchrotron, nous supposons les stabilités betatronique et synchrotronique réalisées. Nous pouvons alors distinguer dans le faisceau de particules accélérées un ensemble d'entre elles dont les oscillations synchrotroniques sont identiques, c'est-à-dire qui, à chaque instant, ont même phase par rapport à la particule synchrone. De telles particules ont même vitesse angulaire ω, et les courbes (C) qui leur sont relatives restent toujours contenues dans des plans méridiens (r, z) du synchrotron. Le potentiel-vecteur $\vec{A}$ n'ayant qu'une composante azimutale A_φ, la relation de Poincaré (1), en coordonnées cylindriques $(r\varphi z)$ prendra la forme

$$\oint_{(C)} \vec{p}\,d\vec{q} = \oint_{(C)} p_r\,dr + p_z\,dz = \oint_{(C)} \vec{\pi}\,d\vec{q} = \text{const.},$$

$\vec{\pi}$ étant la composante méridienne du moment $\vec{p}$. Ceci s'écrit, par analogie avec

([3]) *Rapport au C. E. R. N.*, n° 3, mai 1953.
([4]) *Acta Math.*, 13, 1890.

le théorème de la moyenne

$$\oint_{(C)} \vec{\pi}\, d\vec{q} = \pi(C)\,L(C) = \text{const.}, \tag{2}$$

L(C) étant la longueur du contour (C) et $\pi(C)$ une certaine valeur moyenne de $|\vec{\pi}|$ le long de (C). L'origine O étant prise au centre de la chambre à vide, et $a(C)$ représentant l'amplitude maxima des oscillations betatroniques dans le plan de (C) [c'est-à-dire le plus grand rayon vecteur de (C)] on aura $L(C) = k(C)a(C)$, $k(C)$ étant fonction de la forme du contour (C). Si nous prenons alors la moyenne de (2) sur plusieurs oscillations betatroniques, il vient :

$$\overline{\pi(C)L(C)} = k\,\bar{\pi}\,\bar{a} = \text{const.}, \tag{3}$$

$\bar{\pi}$ et $\bar{a}$ désignant les valeurs moyennes de $\pi(C)$ et $a(C)$ obtenues en suivant plusieurs oscillations.

La relation (3) montre que, en général, les oscillations betatroniques sont amorties, et fournit sensiblement la loi d'évolution de l'amplitude maxima moyenne $\bar{a}$ de ces oscillations. Au cas où le champ magnétique $\vec{H} = \text{rot}\,\vec{A}$ est de variation radiale linéaire dans le plan médian du synchrotron, le nombre des festons betatroniques par révolution ne dépendant ni de $\bar{a}$, ni de la vitesse angulaire ω des particules, on trouve que $\bar{\pi}$ est proportionnel à m, $\bar{a}$ et ω et (3) donne la loi d'amortissement

$$\bar{a} \sim \frac{1}{\sqrt{m v_\varphi}} \tag{4}$$

déjà déduite par Kerst et Serber pour le betatron ([5]). Le raisonnement qui précède est aussi bien valable pour le cosmotron classique que pour celui à forte convergence de Courant. L'amortissement des oscillations y apparaît comme un fait général lié à l'accélération des particules indépendamment du mode employé et qui subsiste même si le champ $\vec{H}$ n'est pas strictement linéaire. De plus, il est prouvé aussi que dans la mesure où la stabilité betatronique demeure assurée, les différents défauts mécaniques et magnétiques du cosmotron de Courant ([6]) n'altèrent la loi d'amortissement (4) que dans une faible mesure.

([5]) Kerst et Serber, *Phys Rev.*, 60, 1941, p. 53; m est la masse relativiste, v_φ la vitesse sur $\vec{\varphi}$.

([6]) Seiden, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1145 et 1657.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Étude expérimentale de la double ionisation de la couche* K *du* Mn^{55} *lors de la désintégration du* Fe^{55} *par capture* K. Note de M. **Georges Charpak**, présentée par M. Frédéric Joliot.

Au moyen de deux compteurs proportionnels 2π en coïncidence nous avons mesuré la fréquence du phénomène d'excitation ou d'éjection de l'électron résiduel de la couche K du Mn^{55}, à la suite de la capture K du Fe^{55}. Nous obtenons la valeur $(3,8 \pm 1,7).10^{-4}$, en bon accord avec la théorie.

Depuis les premiers travaux théoriques de Migdal et Feinberg (1) plusieurs autres auteurs ont calculé l'effet de la perturbation apportée au cortège électronique de l'atome par suite de l'émission ou de la capture par le noyau d'une particule chargée (2).

La mise en évidence du phénomène est difficile dans le cas des émetteurs β à cause des effets secondaires des électrons. Le Fe^{55} présente des conditions favorables pour l'étude du phénomène. Ce noyau se désintègre par capture électronique pure pour aboutir au niveau fondamental du Mn^{55}. La capture K est suivie de l'émission des raies K du Mn^{55} ou des électrons Auger correspondants d'énergie voisine de 6 keV. Les rayonnements émis simultanément ont une énergie inférieure à 0,65 keV. Il sera donc aisé avec un compteur proportionnel de discriminer l'énergie de façon à ne détecter que les phénomènes liés au réarrangement de la couche K.

Le phénomène que nous voulons étudier se traduira par l'émission simultanée de deux rayons X en électrons, d'énergie voisine de 6 keV. De plus, les électrons éjectés seront répartis suivant un spectre continu dont une fraction aura une énergie supérieure à 6 keV.

Les compteurs utilisés ont été décrits dans un travail précédent (3). Le dispositif comprend deux compteurs demi-cylindriques, accolés suivant un plan épais. Dans ce plan se trouve ménagée une ouverture circulaire de diamètre 15 mm. Sur cette ouverture se trouve tendue une feuille d'aluminium d'épaisseur variable A_1 sur laquelle est déposée la source. Celle-ci se trouve soit directement au contact de l'atmosphère du compteur, permettant ainsi de compter les électrons mous, soit couverte d'une feuille mince d'aluminium d'épaisseur A_2; chaque compteur est vu de la source sous un angle solide 2π. Les compteurs sont remplis à 73 cm d'argon et 2 cm de CO_2. Ils fonctionnent en compteurs proportionnels. Les impulsions sont envoyées par deux canaux amplificateurs

(1) A. Migdal, *J. Phys. U. R. S. S.*, 4, 1941, p. 449; E. L. Feenberg, *J. Phys. U. R. S. S.*, 4, 1941, p. 424.

(2) Bibliographie complète dans Mme Benoist-Geutal, *Thèse*, Paris, 1952; Levinger, *Phys. Rev.*, 90, n° 1, p. 11-25.

(3) F. Suzor et G. Charpak, *J. Phys. et Rad.*, 13, n° 1, p. 1.

de bande passante 10 mégacycles, dans un sélecteur de coïncidences de temps de résolution $2,5.10^{-7}$ sec. Un retard variable peut être appliqué à l'un des canaux. Ces appareils ont été mis à notre disposition par M. Michel Langevin.

En principe il suffirait d'étudier les coïncidences entre les deux compteurs en discriminant de façon à ne pas compter les phénomènes liés au réarrangement de la couche L. La difficulté est plus grande. Le photon de 5,9 keV éjecte un photoélectron *k* dans l'argon, d'énergie 2,7 keV. Lors du réarrangemeut de la couche K de l'argon il peut y avoir émission d'un photon de 2,9 keV qui passe à travers la paroi d'aluminium et est absorbé dans le deuxième compteur. On a ainsi des coïncidences parasites entre deux phénomènes d'énergie voisine de 3 keV. La largeur de la raie de 6 keV étant de 50 % à mi-hauteur, la discrimination doit être plus précise. Notons toutefois qu'il suffit qu'un seul des compteurs ne puisse pas compter de rayons d'énergie inférieure à 2,9 keV pour que ces coïncidences soient impossibles. Elles peuvent également être éliminées en augmentant l'épaisseur d'aluminium séparant les deux compteurs, le rapport des coefficients d'absorption dans l'aluminium des raies K de l'argon et du fer étant 8, on peut éliminer un des rayonnements sans éliminer l'autre.

Le tableau présente les mesures effectuées dans les diverses conditions où nous pensons avoir rendu négligeable ce phénomène parasite.

	Écrans d'aluminium mg/cm².		Taux de comptage c/m.		Seuils d'énergie KeV.		Coïncidences c/m.		Fréquence du phénomène
	A_1.	A_2.	N_1.	N_2.	E_1.	E_2.	Instant.	Retardées.	$\alpha.10^4$.
(*a*)......	2 sources indépend.		114 000	82 000	3	3	$81,5 \pm 1,9$	$81,0 \pm 1,6$	
(*b*)......	0,8	0,8	95 000	120 000	3,8	4,5	$104 \pm 2,6$	$103 \pm 3,6$	1 ± 4
(*d*).....	1,6	1,6	76 800	78 400	3	2	$57,6 \pm 1,5$	$54,8 \pm 1,5$	$4,3 \pm 3,3$
(*f*).....	11,6	0	14 500	200 000	2	2	$27,2 \pm 0,6$	$25,4 \pm 0,7$	$4,5 \pm 2,5$
(*g*).....	6,6	0	32 000	200 000	2	2	$62,4 \pm 1$	$57,1 \pm 1,3$	$3,3 \pm 1,7$
(*h*).....	1,6	0	350 000	100 000	2	8	268 ± 4	262 ± 4	5 ± 5

Les valeurs de coïncidences indiquées ont été corrigées du mouvement propre.

A partir du nombre de coïncidences mesuré nous calculons α en supposant que les coïncidences sont dues au phénomène de double ionisation de la couche K, que la répartition entre électrons éjectés de l'atome et ceux excités à un niveau lié se fait conformément à la théorie ([4]), et en tenant compte de la probabilité de détection des divers rayonnements. La valeur de α ne dépend pas de façon sensible de ces hypothèses. La moyenne pondérée des mesures (*b*) (*d*) (*f*) (*g*) (*h*) donne

$$\alpha_{exp} = (3,8 \pm 1,7).10^{-4}.$$

([4]) PRIMAKOFF et PORTER, *Phys. Rev.*, 89, 1953, p. 930.

Nous indiquons une erreur statistique égale à $\sqrt{2n}$ pour n coups comptés. Les causes d'erreur systématique conduiraient toutes à une valeur par excès de α. Nos expériences montrent qu'il se produit dans notre source une émission simultanée de deux rayonnements qui ne peut pas s'expliquer par la cascade de réarrangement $K \rightarrow L$ dans le ^{55}Mn.

La source a été préparée à Oak Ridge en 1952 à partir de fer enrichi en ^{54}Fe. Elle était d'aspect bien uniforme, d'épaisseur moyenne 100 μg/cm^2. 50 % des électrons Auger de 6 keV sortaient de la source.

En excluant la possibilité d'une impureté radioactive et en attribuant les coïncidences au phénomène de double ionisation de la couche K, on obtient une valeur en bon accord avec la théorie qui prévoit (4) une fréquence de

$$\alpha_{th} = 2,8.10^{-4}.$$

Porter et Hotz (5) ont étudié dans le ^{55}Fe à la Chambre de Wilson les électrons éjectés d'énergie comprise entre 30 keV et 150 keV. La limite supérieure qu'ils obtiennent pour la probabilité de double ionisation est aussi en accord avec la théorie.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Corrélation angulaire α-γ dans le passage de l'*AcC *à l'*AcC″. *Limite supérieure de la vie moyenne du premier état excité de l'*AcC″. Note (*) de MM. **Serge Gorodetzky**, **André Gallmann**, **Albert Knipper** et **Raymond Armbruster**, transmise par M. Jean Becquerel.

On mesure expérimentalement la corrélation angulaire α-γ dans le passage AcC à AcC″ par l'intermédiaire du premier état excité de l'AcC″. On en déduit les moments angulaires propres des différents niveaux qui entrent en jeu. Une mesure directe de période donne une limite supérieure de la vie moyenne du premier état excité de l'AcC″.

La transition de l'AcC en AcC″ est bien connue (1) (*fig.* 1). L'AcC qui est $^{211}_{83}$Bi peut passer par transition α soit directement à l'état fondamental de l'AcC″ (l'AcC″ est $^{207}_{81}$Tl) soit à un niveau excité à 350 kV de l'AcC″.

Nous avons étudié la corrélation angulaire α-γ correspondant à cette dernière transition. Des expériences préliminaires déjà assez anciennes et relativement peu précises paraissaient en faveur d'une corrélation symétrique. Nous avons repris récemment la question avec une précision accrue; la précision a été poussée jusqu'à $\pm 1,5$ %. Nous avons obtenu encore une courbe de corrélation symétrique (*fig.* 2).

---

(5) *Phys. Rev.*, 89, 1953, p. 938.

(*) Séance du 6 juillet 1953.

(1) *Nuclear Data N. B. S.*, 499, 1er septembre 1950, p. 244.

Ceci semble pointer très nettement vers une valeur 1/2 du moment angulaire propre de l'état excité 350 keV de l'Ac C''. La possibilité d'un mélange, le moment angulaire propre de l'état excité n'étant pas 1/2, donnant par superposition une courbe symétrique paraît très peu probable. En ce qui concerne

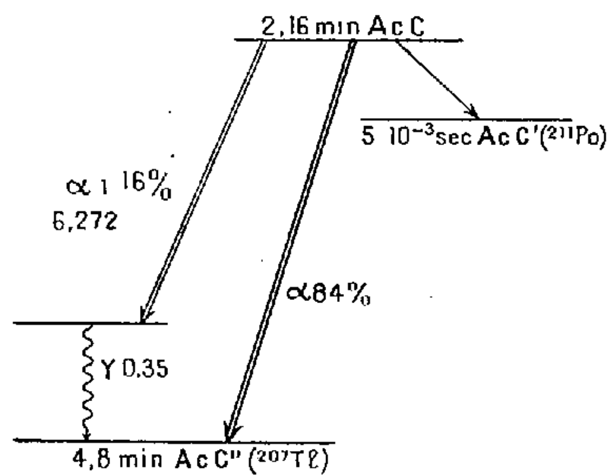


Fig. 1.

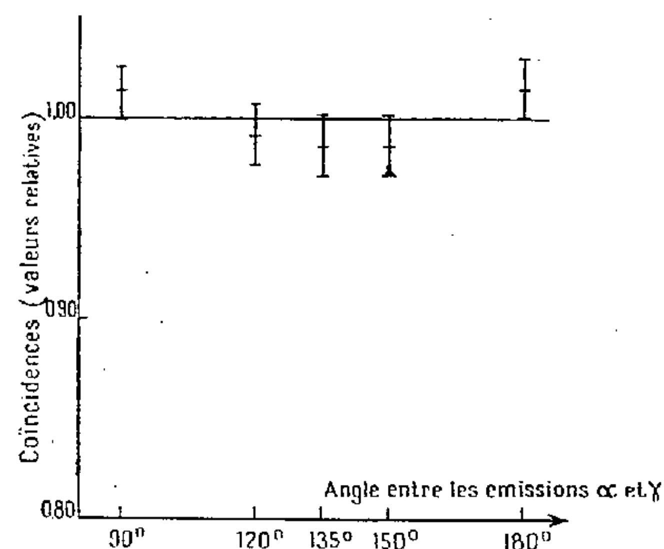


Fig. 2

le moment angulaire propre de l'Ac C'' dans son état fondamental, on peut alors en déduire qu'il est 3/2. En effet, et cet argument est précisément développé par Falk-Vairant et coll. (2) : la transition béta de $^{207}_{81}$Ac C'' vers $^{207}_{32}$Pb est une transition permise ou une fois interdite (3). Or la valeur du moment angulaire propre du $^{207}_{82}$Pb dans l'état fondamental est bien connue et a la valeur 1/2. Ainsi l'Ac C'' dans son état fondamental a comme moment angulaire propre soit 1/2, soit 3/2. Ceci fixe à 3/2 le moment angulaire propre du niveau fondamental de l'Ac C'' puisque son premier état excité a la valeur 1/2.

Falk-Vairant et al. (2), dans une intéressante publication où se trouve d'abord étudié expérimentalement le coefficient de conversion interne de la raie gamma de 350 keV proposent pour interpréter leurs résultats différentes possibilités. Ainsi : Ac C'' état fondamental moment angulaire propre 1/2 ; moment angulaire propre de l'état excité 1/2 ou 3/2. Ou encore : état fondamental de l'Ac C'' moment angulaire propre 3/2, état excité 1/2, 3/2 ou 5/2. Ils donnent leur préférence aux valeurs 1/2 pour l'état fondamental et 3/2 pour l'état excité valeurs qu'ils choisissent finalement.

Nous pensons cependant qu'il faut prendre 3/2 pour l'état fondamental et 1/2 pour l'état excité.

En ce qui concerne l'AcC la valeur du moment angulaire propre de son état fondamental n'est pas connue à l'heure actuelle, cependant il nous paraît vraisemblable qu'elle est 9/2. Ceci est appuyé fortement par le modèle en couches, ce n'est pas en opposition avec la possibilité d'émission de la particule α. De plus $^{211}_{83}$AcC a un seul isotope naturel stable, $^{207}_{83}$Bi qui a un moment angulaire

(2) Falk-Vairant, Teillac et Victor, *J. Phys. Rad.*, 13, 1952, p. 73.
(3) Feingold, *Rev. Mod. Phys.*, 23, 1951, p. 10.

propre dans l'état fondamental qui est également 9/2. En ce qui concerne $^{207}_{81}$AcC″ on a bien deux isotopes stables de ce corps qui sont $^{203}_{81}$Tl et $^{205}_{81}$Tl, tous deux de moment angulaire propre 1/2. Mais on sait qu'il existe aussi un certain nombre de cas, quoique peu nombreux, où de tels isotopes diffèrent par leur moment angulaire propre. Notons que ^{137}Ba est précisément un noyau qui a 81 neutrons et qu'il a le moment angulaire propre 3/2. Ainsi on peut admettre que l'état fondamental de l'AcC″ est un état $d\,3/2$. L'état excité est un état $s\,1/2$; le niveau fondamental de l'AcC est un état $h\,9/2$. La transition γ est par conséquent « défavorisée par la parité », dipolaire magnétique M(1), avec éventuellement contribution de radiation électrique quadrupolaire E(2).

Nous nous sommes attachés à obtenir une limite supérieure de la vie moyenne de l'état excité de l'AcC″. La limite indiquée par Falk-Vairant et Coll. (²) est de 3.10^{-7} s. Nous avons pu montrer que la limite supérieure de la période (demi-vie) de cet état excité est inférieure ou égale à $1,2.10^{-9}$ s. Pour faire cette mesure nous avons utilisé un appareil à coïncidences à haut pouvoir séparateur et utilisé la méthode classique des délais introduits entre canaux.

L'application brutale de la formule de Weisskopf (⁴) à l'état excité de AcC″ donne une vie moyenne de 5.10^{-13} s pour M(1) et 2.10^{-9} pour E(2). Cependant si l'on considère les résultats de Graham et Bell (⁵) ces derniers auteurs obtiennent un certain nombre de transitions M(1) se plaçant très régulièrement nettement au-dessus des valeurs de Weisskopf, c'est-à-dire ayant des vies moyennes beaucoup plus longues. Si on applique les relations de Graham et Bell ont obtient pour l'Ac C″ état excité la valeur de $1,3.10^{-10}$ pour M(1).

Tout cela semble indiquer que l'hypothèse de la transition M(1) seule suffit à expliquer les résultats expérimentaux obtenus ici.

La source d'*Actinium* a été mise à notre disposition par Mlle M. Perey, qui nous a fourni aussi les renseignements les plus précieux concernant les propriétés de l'Ac et de ses dérivés. Elle nous a très efficacement conseillés en ce qui concerne la manière de préparer des sources d'Ac C.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur la distribution spatiale des radicaux libres formés dans les processus radiochimiques*. Note de M. **Adolphe Chapiro**, transmise par M. Frédéric Joliot.

On sait que si l'on soumet un liquide à l'action d'un rayonnement ionisant, les radicaux libres formés sont initialement localisés au voisinage immédiat des trajectoires des particules ionisantes. L'évolution ultérieure du système

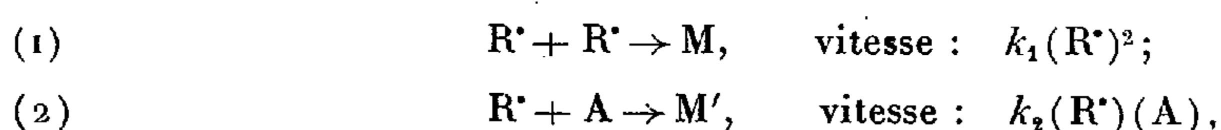
(⁴) Blatt et Weisskopf, *Theoretical Nuclear Physics*.

(⁵) *Canad. J. Phys.*, 31, 1953, p. 390.

est essentiellement régie par la diffusion des radicaux libres et par leur recombinaison. Plusieurs auteurs (1), (2), (3), (4) ont calculé la concentration locale des radicaux primaires en tenant compte de ces deux processus, mais on ne trouve que peu d'études expérimentales permettant d'évaluer la grandeur réelle de cette concentration. Il existe cependant une donnée expérimentale directement liée à la concentration initiale des radicaux libres et qui n'a pas encore été étudiée systématiquement.

Considérons en effet le cas de l'irradiation d'une solution diluée d'un composé A, capable de réagir rapidement avec les radicaux primaires. Il y aura à chaque instant compétition entre la recombinaison des radicaux libres formés dans le solvant et leur réaction avec A. La vitesse de cette dernière réaction doit donc croître avec la concentration de A jusqu'à ce que cette concentration soit suffisamment grande pour que tous les radicaux libres formés soient consommés par la réaction avec A. La réaction de recombinaison est alors supprimée et la vitesse de la réaction avec A doit être indépendante de la concentration de A.

En étudiant l'influence de la concentration de A sur la vitesse de la réaction, on pourra donc déterminer la concentration minimum de A nécessaire pour réduire la recombinaison des radicaux primaires à quelques pour-cent. Dans un travail antérieur (5) nous avons désigné cette concentration minimum sous le nom de « concentration critique » et nous avons montré qu'elle pouvait être calculée à partir des données cinétiques. Cette concentration critique, qui a été observée par plusieurs auteurs dans différentes réactions radiochimiques, est directement liée à la concentration initiale maximum des radicaux libres. En effet, nous pouvons écrire les deux réactions compétitives :



(1) $R^{\cdot} + R^{\cdot} \rightarrow M$, vitesse : $k_1(R^{\cdot})^2$;

(2) $R^{\cdot} + A \rightarrow M'$, vitesse : $k_2(R^{\cdot})(A)$,

où R· désigne un radical primaire quelconque.

La concentration critique est atteinte lorsque la contribution de la réaction (1) n'est plus décelable. Si nous admettons que nous pouvons apprécier des différences de vitesses de 5 % nous avons

$$k_1(R^{\cdot})_0^2 = \frac{5}{100} k_2(R^{\cdot})_0 (A)_{\text{crit}},$$

(1) G. JAFFE, *Ann. Phys.*, **42**, 1913, p. 303.
(2) D. E. LEA, *Actions of radiations on living cells*, Cambridge, 1946,
(3) W. H. DALE, L. H. GRAY et W. J. MEREDITH, *Phil. Trans. Roy. Soc.*, A **242**, 1949, p. 33.
(4) J. L. MAGEE, *J. Amer. Chem. Soc.*, **73**, 1951, p. 3270.
(5) A. CHAPIRO, J. W. BOAG, M. EBERT et L. H. GRAY, *J. Chim. Phys.*, 1953, (à paraître).

d'où

(3) $$(\mathrm{R}^\cdot)_0 = \frac{k_2}{k_1}\frac{(\mathrm{A})_{\mathrm{crit}}}{20}.$$

Dans la plupart des cas, les constantes k_1 et surtout k_2 se rapportent à des réactions mal connues; mais dans le travail déjà cité ([5]), dans lequel nous avons étudié la radiolyse des solutions diluées de diphénylpicrylhydrazyle (DPPH), k_1 et k_2 sont les constantes de vitesse des réactions élémentaires de recombinaison des radicaux libres.

$(\mathrm{R}^\cdot)_0$ est la concentration maximum des radicaux primaires; elle doit dépendre de l'intensité du rayonnement. En effet on distingue généralement trois cas :

a. Si l'intensité est très petite, tous les radicaux libres formés le long d'une même trajectoire auront le temps de réagir avant d'avoir pu diffuser vers les trajectoires voisines. Dans ce cas chaque trajectoire est indépendante et $(\mathrm{R}^\cdot)$ ne dépend pas de l'intensité; *b*. Si l'intensité est plus grande, il se produit un chevauchement partiel des différentes trajectoires et $(\mathrm{R}^\cdot)_0$ doit augmenter progressivement avec I; *c*. Enfin si l'intensité est très élevée, l'enchevêtrement des trajectoires est tel que la distribution des radicaux libres est pratiquement uniforme dans tout le volume irradié. Dans ce cas $(\mathrm{R}^\cdot)_0$ atteint une valeur stationnaire proportionnelle à $\mathrm{I}^{1/2}$ ([5]). L'étude de la variation de la concentration en fonction de l'intensité permet donc de délimiter ces trois domaines d'intensités.

Nous avons entrepris cette étude en irradiant des solutions de DPPH dans le chloroforme et dans l'acétate de méthyle avec les rayons γ du $^{60}\mathrm{Co}$.

Nous avons ainsi trouvé que la concentration critique du DPPH est proportionnelle à $\mathrm{I}^{1/2}$ pour des intensités supérieures à environ 250 r/mn dans le cas du chloroforme et 1000 r/mn dans le cas de l'acétate de méthyle. Pour des intensités plus faibles, $(\mathrm{DPPH})_{\mathrm{crit}}$ décroît moins vite que $\mathrm{I}^{1/2}$ et tend vers une valeur limite voisine de 55.10^{-5} M pour le chloroforme et 16.10^{-5} M pour l'acétate de méthyle. Cette concentration limite est atteinte pour des intensités inférieures à 1 r/mn.

Si nous admettons que $k_1 \# k_2$, nous aurons $k_1/k_2 \# 1$ et $(\mathrm{R}^\cdot)_0$ sera respectivement égal à $2{,}7.10^{-5}$ M et $0{,}8.10^{-5}$ M [équ. (3)]. Il est intéressant de rapprocher ces résultats des valeurs de la concentration moyenne des ions dans les trajectoires initiales que l'on peut calculer à partir des données bibliographiques ([1]), ([2]). Cette concentration est de $2{,}4.10^{-5}$ M pour le chloroforme et $0{,}57.10^{-5}$ M pour l'acétate de méthyle. On voit que les concentrations initiales des radicaux et des ions sont très voisines. Ce résultat est tout à fait surprenant étant donné que le nombre total des radicaux libres formés dans le chloroforme et dans l'acétate de méthyle

(mesuré par la consommation du DPPH) est respectivement huit et trois fois plus grand que le nombre des ions ([6]).

Pour interpréter ce résultat il faut admettre soit qu'une partie des radicaux se forme en dehors de la colonne initiale d'ions (à la suite des captures d'électrons par exemple), soit que la colonne initiale se dilate trois à huit fois avant que les radicaux n'aient réagi. Par des considérations analogues, Fricke ([7]) a conclu que dans l'irradiation des solutions aqueuses d'acide formique avec des rayons X durs, la colonne initiale des radicaux libres se dilatait au moins cinq fois avant que la recombinaison ne soit appréciable.

Il faut rappeler toutefois que ces dernières conclusions sont basées sur l'hypothèse que $k_1/k_2 \neq 1$; nous ne pouvons donc les considérer comme définitives avant d'avoir acquis des informations plus précises sur les valeurs relatives des k_1 et des k_2.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Équilibre entre halogénates et échangeurs d'anions.* Note (*) de Mme **Marthe Kikindai**, présentée par M. Paul Pascal.

L'échange entre les halogénates alcalins et une résine échangeuse d'anions est exposé. Les coefficients d'équilibre de ces échanges décroissent dans l'ordre suivant :

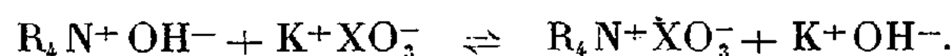


$$ClO_3^- > BrO_3^- > IO_3^-,$$

ClO_3^- se fixe mieux que l'hydroxyde OH^- tandis que BrO_3^- et IO_3^- se fixent plus faiblement.

Nous nous sommes proposé d'étudier les échanges d'anions entre des solutions de chlorate, de bromate, d'iodate de potassium et des résines échangeuses d'anions de type base forte en état « OH^- » ; en particulier les divers équilibres obtenus quand on fait varier les concentrations des solutions utilisées, les proportions de résine et de solution en présence.

1. La résine Dowex 2 utilisée est fortement basique. Après régénération par la soude et lavage à l'eau bidistillée, l'anion mobile, l'hydroxyde OH^-, peut s'échanger avec l'anion d'une solution saline mise en présence suivant la relation



$$R_4N^+OH^- + K^+XO_3^- \rightleftharpoons R_4N^+XO_3^- + K^+OH^-.$$

Environ 2 g de résine pesés exactement sont mis en contact avec 100 cm³ de solution de chlorate, bromate, iodate de potassium 0,05 N et agités simultanément pendant 4 h. Les solutions sont séparées de la résine et titrées. La différence entre le titre initial et final

([6]) A. Prevot-Bernas, A. Chapiro, C. Cousin, Y. Landler et M. Magat, *Farad. Soc. Discuss.*, **12**, 1952, p. 98.

([7]) *Symp. IV Chem. Phys. Radiation dosimetry*, Maryland, septembre 1950.

(*) Séance du 6 juillet 1953.

ramenée à 100 cm³ nous donne le nombre d'équivalents échangés sur la résine. Le titre de potasse libre de la solution finale correspond équivalent à équivalent à l'halogénate disparu.

Le poids de résine sèche employé est calculé (l'humidité de la résine initiale a été déterminée en mettant un échantillon sous P_2O_5 jusqu'à poids constant). Le nombre de milliéquivalents échangés est ramené au gramme de résine sèche.

Nous avons obtenu les résultats suivants :

IO_3^-	0,77 m équiv/g
BrO_3^-	1,23 »
ClO_3^-	1,50 »

Des expériences reproduites pour diverses concentrations ont donné le même ordre d'échange, *ordre inverse de celui des rayons ioniques.*

2. Nous savons que la loi d'action de masse appliquée aux échanges mono-monovalents s'exprime par la relation

$$\frac{X_R}{1-X_R}\,\frac{1-X_S}{X_S}=k_1,$$

X_R, concentration de XO_3^- dans la résine (exprimée en méquiv/g)/C_R (capacité de la résine exprimée en méquiv/g);

X_S, concentration de XO_3^- dans la solution à l'équilibre/concentration anionique totale de la solution;

$$k_1=\frac{(\gamma_{XO_3^-})_R\,(\gamma_{OH^-})_S}{(\gamma_{OH^-})_S\,(\gamma_{XO_3^-})_R}K,$$

γ, activité des ions dans la résine et dans la solution;

K, constante de la loi d'action de masse.

Utilisant la même technique que précédemment avec des solutions de concentrations variant de 0,001 N à 0,1 N nous avons obtenu des valeurs de k_1 non constantes comme le laissait prévoir la loi d'action de masse (*fig.* 1).

Nous avons alors prélevé des poids égaux de résine fraîchement régénérée qui ont été agités pendant 4h en présence de volumes variant de 10 à 300 cm³ d'une solution de concentration C. Après filtration les solutions sont dosées. On en déduit le nombre de milliéquivalents par gramme échangés. La capacité de la résine étant de 2,3 méquiv/g on détermine X_R et X_S.

Les points représentatifs de X_R en fonction de X_S ont été portés sur les figures 2 et 3 pour les concentrations 0,05 N et 0,1 N.

Reprenant la relation (1) sous la forme

$$X_R=\frac{k_1X_S}{1+(k_1-1)X_S}$$

et prenant pour valeur de k_1 celle calculée pour chaque concentration à partir de l'expérience faite avec 100 cm³ de solution nous avons tracé la courbe théorique de variation de X_R en fonction de X_S. Les points expérimentaux s'y placent bien en général.

Pour l'échange OH — IO_3 à la concentration 0,1 N nous constatons cependant un décalage de deux courbes quand le rapport V/*m* croît (V, volume de la solution en contact avec la résine; *m*, poids de résine utilisé).

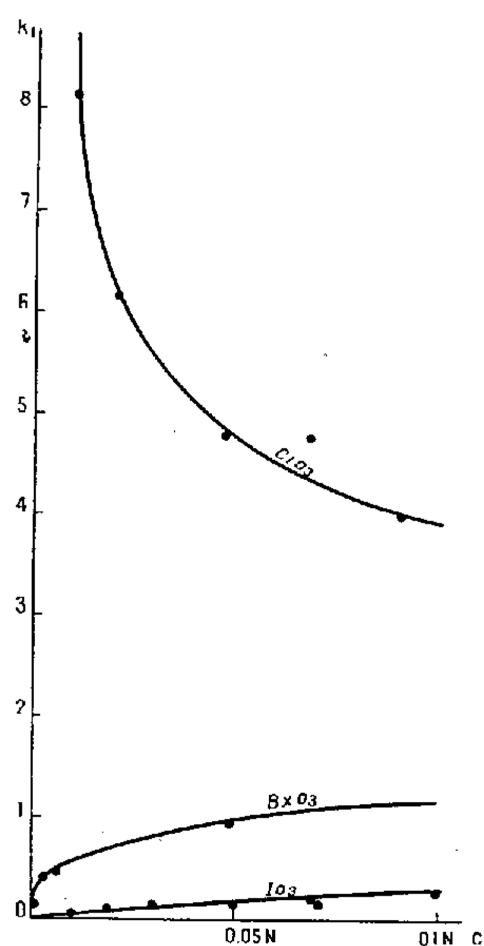


Fig. 1.

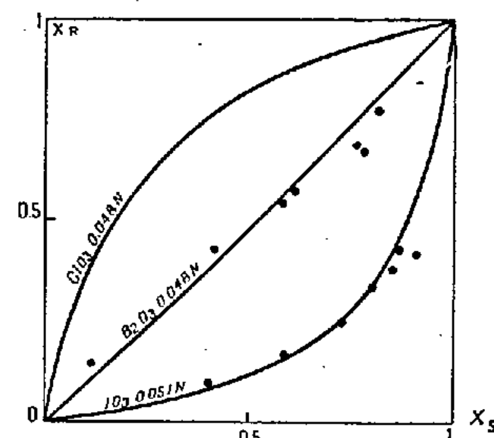


Fig. 2.

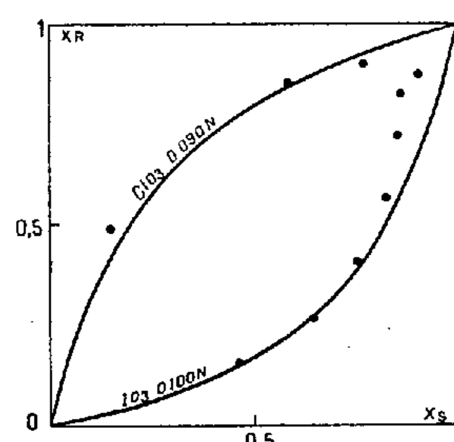


Fig. 3.

Fig. 1. — Variation de k_1 avec la concentration de la solution initiale.

Fig. 2. — Courbes de variation de X_R en fonction de X_S concentration 0,05 N.

Fig. 3. — Courbes de variation de X_R en fonction de X_S concentration 0,1 N.

Ce décalage correspond à une diminution de la sélectivité de la résine envers l'ion OH^-. Un fait analogue est signalé lors des échanges Cl^- — NO_3^- et Cl^- — OH^- (¹).

En résumé k_1 ne dépend pas en général du rapport V/*m* mais seulement de la concentration anionique de la solution; une seule expérience permet de déterminer k_1 et la répartition des anions dans la résine et la solution pour une concentration déterminée.

ÉLECTROCHIMIE. — *Sur une amélioration apportée à la théorie de l'inversion du phénomène d'Hittorf.* Note de M. **Luc-Henry Collet**, présentée par M. Eugène Darmois.

L'inversion du phénomène d'Hittorf (¹), c'est-à-dire le changement de signe du rapport des variations de la concentration au voisinage des électrodes dans

(¹) R. M. Wheaton et W. C. Bauman, *Ind. Eng. Chem.*, **43**, 1951, p. 1090.

(¹) *Comptes rendus*, **232**, 1951, p. 1760; *J. Chim. Phys.*, **49**, nos 7-8, 1952, p. C 69-71.

l'électrolyse, semble maintenant bien établie. Les premières expériences de M[lle] B. Rollet, relatives à l'acide chlorhydrique et qui avaient été l'objet de quelques critiques, ont été reprises par M[lle] S. Sernesse et développées ensuite pour l'acide sulfurique; ces résultats ont été publiés par ailleurs ([2]).

L'interprétation que nous avons donnée de ce phénomène se situe dans la ligne de la théorie classique d'Hittorf. Nous avons seulement voulu montrer le rôle important que doit y jouer l'hydratation des ions : les variations de concentration aux électrodes sont dues d'une part à l'électrolyse proprement dite — tout revient en fait au départ d'un nombre différent de molécules d'électrolyte aux deux électrodes (Hittorf), — d'autre part au transport d'eau d'hydratation par les ions, celle-ci se substituant à la solution. Nous ajoutions enfin : le volume de chaque compartiment est maintenu constant par un reflux de la solution *dans son ensemble*. C'est là le point délicat de notre théorie.

Du fait même de l'existence de ce reflux, les ions se déplacent dans un milieu en mouvement et leur vitesse absolue doit être considérée comme la somme de leur mobilité vraie, dans un milieu immobile, et de leur vitesse d'entraînement qui est celle du reflux hydrodynamique. Ainsi lorsque l'on observe le déplacement des ions par la méthode des surfaces mobiles, on ne peut déterminer que leur vitesse totale. *Les mobilités expérimentales ne sont pas les mobilités vraies.* Ce fait pourra avoir certaines répercussions en électrolyse.

Notre calcul doit, de ce fait, être modifié en ce qui concerne le « flux d'électroosmose ». Soit une surface S plane et verticale, limitant par exemple le compartiment cathodique de volume V_0, et telle que la concentration n n'y soit pas altérée en fin d'expérience. Si l'on désigne par E le champ électrique uniforme et normal à S, par $V_\pm$ les *mobilités vraies* et, par $n_\pm$ les nombres de molécules d'eau, de volume v_0, liées à chaque ion, on aura l'expression des flux d'eau d'hydratation : $\Phi_\pm = SV_\pm E n v_0 n_\pm$. Notre erreur consistait à exprimer $\Phi_\pm$ à l'aide des mobilités expérimentales $U_\pm$, c'est-à-dire des vitesses absolues $U_\pm E$, ce qui revient à compter deux fois l'effet hydrodynamique sur l'eau liée. Le reflux de la solution dans son ensemble s'écrit : $\Phi_0 = S v_G$, la vitesse hydrodynamique v_G étant exprimée ici par la condition de permanence $\Sigma\Phi = 0$, qui donne, avec les sens habituels : $v_G = v_0 n E(V_+ n_+ - V_- n_-)$.

La connaissance de v_G (vitesse d'entraînement) permet d'exprimer les $U_\pm$ en fonction des $V_\pm$:

$$U_+ = V_+ - v_0 n(V_+ n_+ - V_- n_-), \qquad U_- = V_- + v_0 n(V_+ n_+ - V_- n_-)$$

et réciproquement les mobilités vraies connaissant les mobilités expérimentales :

$$V_+ = \frac{U_+ - v_0 n n_-(U_+ + U^-)}{1 - v_0 n(n_+ + n_-)}, \qquad V_- = \frac{U_- - v_0 n n_+(U_+ + U_-)}{1 - v_0 n(n_+ + n)}$$

et qui peut présenter un certain intérêt théorique.

([2]) *Comptes rendus*, **236**, 1953, p. 1963.

Le flux d'électroosmose :

$$\Phi_+ - \Phi_- = S v_0 n E (V_+ n_+ - V_- n_-) = S v_0 n E \frac{U_+ n_+ - U_- n_-}{1 - v_0 n (n_+ + n_-)},$$

correspond au bout du temps t à une perte d'électrolyte $(\Phi_+ - \Phi_-)nt$ et à une baisse de concentration $(\Phi_+ - \Phi_-)(nt/V_0)$. En remarquant que $SE = \rho i$ (ρ, résistivité de la solution; i, courant électrique), celle-ci prend la forme $(\rho nit/V_0)[v_0 n(U_+ n_+ - U_- n_-)]/[1 - v_0 n(n_+ + n_-)]$.

D'autre part, la perte d'électrolyte à la cathode due à l'électrolyse proprement dite est toujours $N_- = \rho ni U_-$ par seconde, car ce sont les vitesses *absolues* que traduit le courant électrique.

D'où finalement l'expression générale des variations de concentration dans un volume fini entourant chaque électrode et non perturbé à ses limites :

$$p_C = \frac{\rho nit}{V_0} \left[U_- + v_0 n \frac{U_+ n_+ - U_- n_-}{1 - v_0 n (n_+ + n_-)} \right],$$

$$p_A = \frac{\rho nit}{V_0} \left[U_+ - v_0 n \frac{U_+ n_+ - U_- n_-}{1 - v_0 n (n_+ + n_-)} \right].$$

Elles se déduisent des anciennes formules en divisant simplement les $(U_+ n_+ - Un)$ par la quantité, constante pour chaque concentration,

$$[1 - v_0 n (n_+ + n)]$$

qui représente le volume partiel d'eau libre par unité de volume. Comme on a toujours $0 < v_0 n(n_+ + n_-) < 1$ les $\Delta = U_+ n_+ - Un$ seront plus faibles que ceux calculés à partir des anciennes équations. Ils se rapprocheront donc de ceux obtenus en Électroosmose ([3]), ce qui permet d'espérer atteindre des valeurs acceptables pour les nombres d'hydratation.

ÉLECTROCHIMIE. — *Études polarographiques sur les aldéhydes*. III. *Les aldehydes α chlorés et α bromés en* C_4 *et* C_7. Note de M. **Paul Féderlin**, transmise par M. Pierre Jolibois.

Nous avons montré antérieurement ([1]), ([2]), sur l'exemple des acétaldéhydes chlorés et bromés, combien la polarographie permet de préciser l'étude physicochimique de ces composés. En effet, les deux fonctions sont réductibles et leur influence réciproque est très marquée. Il a paru utile d'étendre les observations aux homologues supérieurs. L'examen polarographique des aldéhydes butyriques et œnanthyliques α halogénés

([3]) *J. Chim. Phys.*, **49**, nos 7-8, 1952, p. C65-68.

([1]) A. Kirrmann et P. Féderlin, *Comptes rendus*, **230**, 1950, p. 1066.

([2]) P. Féderlin, *Comptes rendus*, **232**, 1951, p. 60.

a confirmé dans l'ensemble le schéma établi. Mais l'allongement de la chaîne entraîne un changement sensible dans les propriétés : l'hydratation de la fonction aldéhyde est moins forte [3]. Il en résulte effectivement une modification du comportement à l'électrode à gouttes de mercure.

L'intensité de *l'onde d'aldéhyde* ne rend pas directement compte de l'état d'hydratation de la fonction carbonyle, il faut étendre l'étude au coefficient de température de l'intensité limite, à la variation de cette intensité quand on passe du milieu aqueux au mélange eau-dioxane à 50 %, à sa dépendance de la pression de mercure. Ces critères ne correspondent plus, comme dans le cas des aldéhydes acétiques, à un courant cinétique typique complètement subordonné à la réaction préalable de déshydratation. L'existence d'une quantité notable d'aldéhyde libre se manifeste par une allure intermédiaire entre celle d'un courant cinétique et celle d'un courant de diffusion, plus près de ce dernier type, pour les œnanthols halogénés.

Les autres caractères observés ne changent pas. Le potentiel de demi-onde correspondant à la fonction aldéhyde reste pratiquement le même pour tous les corps étudiés.

Milieu eau-dioxane 50 %.

Valeurs de $E_{\frac{1}{2}}$ à 25° par rapport à l'électrode au calomel saturé.

Valeurs de I_L à 25° en microampères pour $c = 0,001$ m.

		Onde					
		d'aldéhyde.		d'halogène.		d'acétal halogéné	
Aldéhyde.	Milieu. Cation Li^+.	$E_{\frac{1}{2}}$.	I_L.	$E_{\frac{1}{2}}$.	I_L.	$E_{\frac{1}{2}}$.	I_L.
Monobromé C_4 normal.......	non tamponné	1,895	1,3	1,325	1,45	aucune onde	
	pH app. ≃ 6	–	–	1,230	0,29		
	pH app. ≃ 11	1,900	0,35	1,265	1,95		
Monochloré C_4 *iso*..........	non tamponné	1,885	0,23	1,375	1,45		
	pH app. ≃ 6	–	–	1,265	0,47		
Monobromé C_7..	non tamponné	1,920	0,425	1,255	1,0		
	pH app. ≃ 11	non étudiée		1,165	1,2		
Monochloré C_4..	non tamponné	1,910	1,55	0,475	2,2		
	pH app. ≃ 6	–	–	0,260	0,7		
Monobromé C_7..	non tamponné	1,920	0,65	0,350	1,1		
	pH app. ≃ 6	–	–	0,070	0,56		
Dibromé C_4....	non tamponné	1,910	1,4	1,310	3,9 (*)		
	pH app. ≃ 6	–	–	1,330	3,5 (*)	1,070	2,0 (*)
Dibromé C_7....	non tamponné	1,925	0,75	1,170	3,0 (*)	non étudiée	
	pH app. ≃ 6	–	–	1,280	2,8 (*)		

(*) Courants de diffusion vraie; pH « apparent » mesuré à l'électrode de verre.

(3) P. Féderlin, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 44.

La réduction de l'*halogène dans les dérivés monosubstitués* reste subordonnée à l'influence de la fonction aldéhyde libre (formée par déshydratation ou préexistante), avec une allure partiellement cinétique, alors que les acétals correspondants ne sont pas réductibles.

Le caractère tertiaire de l'halogène dans le chloro-isobutanal ne facilite pas la réduction, bien qu'il lui confère une mobilité fortement accrue dans les réactions de double échange.

Dans le cas des *aldéhydes dibromés*, *l'onde d'halogène* correspond à la diffusion pure, avec une intensité pratiquement indépendante du pH. Les acétals correspondants donnent des ondes analogues [*voir* tableau et (2)].

Pour toutes les ondes d'halogène, le potentiel de demi-onde devient nettement moins négatif lorsque la chaîne s'allonge. La différence est particulièrement frappante dans les dérivés monobromés.

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Dosage du potassium à l'aide d'un réactif au cobaltinitrite de lithium.* Note de Mme **Thérèse Dupuis**, présentée par M. Louis Hackspill.

L'auteur dose le potassium par gravimétrie, par volumétrie et par colorimétrie en substituant avantageusement le lithium au sodium dans la méthode au cobaltinitrite.

On sait que la précipitation de l'ion K^+ par le cobaltinitrite de sodium donne un mélange, comme l'accuse le microscope électronique et que la constitution du précipité mixte dépend d'un grand nombre de facteurs; il en résulte que les rapports K/Co et K/NO_2 n'étant pas connus avec certitude, le dosage du potassium à l'aide du cobaltinitrite de sodium conduit à des résultats approchés.

L'ion Li^+ ayant un rayon beaucoup plus petit que celui de sodium, nous avons pensé que le colbaltinitrite de lithium ne produirait pas de phénomène de coprécipitation et de post-précipitation. C'est bien ce qui a lieu. Le précipité de formule $[Co(NO_2)_6]K_3\,2H_2O$ obtenu avec un réactif fraîchement préparé (condition essentielle), constitué par une solution acétique de nitrate de cobalt-II et de nitrite de lithium en excès par rapport au cobalt, se présente sous forme de cubes jaunes exempts de lithium dont la composition ne change pas au cours du mûrissement et dont le degré d'hydratation est constant à froid. La précipitation doit, de préférence, s'effectuer entre 40 et 55°. Le précipité ci-dessus, lavé avec l'acide acétique à 10 %, l'alcool éthylique ou méthylique peut alors se prêter à un triple mode de dosage que nous résumons.

1. *Gravimétrie.* — La courbe de thermolyse du précipité, réalisée sur la thermobalance à plume de Chevenard, avec 200 mg et en chauffage linéairement croissant à raison de 300°/h, accuse un palier horizontal

jusqu'à 220°, s'accordant avec la composition ci-dessus. Ensuite, on constate un départ global d'eau et de vapeurs nitreuses jusqu'à 300°, température à laquelle s'amorce un deuxième palier correspondant au mélange $CoO + 3NO_3K$.

Pour des quantités de potassium comprises entre 5 et 20 mg, on peut utiliser les deux formes de pesée avec les facteurs analytiques 0,240 et 0,310 respectivement pour le cas du cobaltinitrite et du mélange oxyde-nitrate. Les résultats sont toujours légèrement élevés. L'erreur moyenne pour ces teneurs vaut 0,7 %. Le dihydrate étant hygroscopique, sa pesée doit se faire en vase clos.

Avec le réactif indiqué, les ions Ba^{++}, Sr^{++}, Ca^{++} et Na^{+} ne donnent lieu à aucune précipitation, contrairement à Mg^{++}, NH_4^{+}, Rb^{+} et Cs^{+}. Toutefois, comme on le devine, le dépôt de potassium ne peut avoir lieu en présence de sodium (avec K 11,6 mg + Na 6 mg, l'erreur sur le potassium est + 6 %; avec K 2,1 mg et Na 2 mg, elle atteint 20 %).

2. *Titrimétrie.* — Le précipité de cobaltinitrite de potassium possédant, suivant notre technique, une composition constante, doit se prêter à un dosage d'oxydo-réduction des groupements NO_2 par le permanganate. Les résultats se montrent assez satisfaisants à condition d'admettre que 3 atomes de potassium correspondent à 12 équivalents au lieu de 11 comme on devrait s'y attendre, puisque le cobalt est trivalent dans les cobaltinitrites. Pour des teneurs comprises entre 0,5 et 1 mg de potassium, les résultats sont approchés à ± 1 % en utilisant, bien entendu, le matériel microchimique approprié. La précipitation conduite en micro-becher nous a donné de meilleurs résultats qu'en microtubes de centrifugeuse. Le liquide surnageant est aspiré à la baguette filtrante garnie de soie de verre et le précipité, lavé et dissous dans l'acide sulfurique, est traité par un excès de permanganate; on termine par un dosage en retour avec l'oxalate de sodium.

3. *Spectrocolorimétrie.* — Les essais ont été conduits avec le spectrocolorimètre de Jean et Constant. On peut doser les groupements NO_2 ou le cobalt contenu dans le précipité. Dans le premier cas, la méthode nous paraît peu recommandable par le procédé classique au réactif de Griess, car il est assez difficile de préparer et de garder une solution étalon de nitrite; d'ailleurs, pour les essais en microtubes de centrifugeuse, le précipité se dissout lentement et incomplètement dans la soude. Bref, les meilleurs essais pour des teneurs de 1 mg de potassium donnent des écarts de — 2 %.

Par contre, la colorimétrie du cobalt contenu dans le précipité fournit des résultats meilleurs si l'on étudie la coloration développée par le sel nitroso-R dans une solution amenée exactement à pH 5,5; on a soin d'opérer en présence d'un témoin, ce qui évite l'élimination de l'excès de

réactif coloré. Si l'on se reporte à une courbe d'étalonnage effectuée avec du sulfate de cobalt pur et le sel nitroso-R, les résultats obtenus avec les produits de destruction du précipité de cobaltinitrite sont constamment trop faibles et représentent environ les 2/3 de la valeur attendue, à cause de la présence tenace des nitrites non détruits dans la solution chlorhydrique du précipité. On obtient le résultat attendu à $\pm$ 1 % près en détruisant préalablement ces nitrites résiduels par ébullition avec un peu d'eau oxygénée. Enfin, si l'on exécute la mesure spectrocolorimétrique, non pas sur la solution du cobaltinitrite mais sur la solution chlorhydrique du mélange $CoO + 3NO_3K$ formé par pyrolyse à 400°, les résultats sont approchés à $\pm$ 0,6 % près pour des teneurs en potassium de 0,6 mg/ml. Pour des quantités inférieures à 0,25 mg, l'erreur atteint 2 %.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les acides métaphosphoriques et leurs sels alcalins.* Note (*) de MM. **André Boullé** et **Robert Jary**, transmise par M. Pierre Jolibois.

Il est connu que par déshydratation de l'acide orthophosphorique on obtient des mélanges en proportions variables d'acides méta- et polyphosphoriques en particulier suivant la température et la durée des chauffages. Nous exposons dans la présente Note quelques résultats relatifs à la préparation (dans des conditions bien déterminées) et à l'étude de tels mélanges et des sels alcalins correspondants.

1. Chauffage de l'acide PO_4H_3. — *a. Dans l'air.* — En premier lieu, nous avons constaté que si l'on utilise des nacelles d'or, on n'observe jamais, à toutes températures jusqu'à 600° (où l'acide se volatilise rapidement), la formation du corps insoluble blanc décrit par Mme Rechid (1) et considéré par cet auteur comme un acide métaphosphorique fortement polymérisé. Mais si les expériences sont effectuées à 300° dans des récipients en verre Pyrex (conditions décrites, *loc. cit.*) on constate effectivement l'apparition, au sein du liquide visqueux, d'une masse blanche; nous l'avons recueillie et identifiée facilement par son spectre X identique à l'un de ceux que nous avons décrits dans notre étude antérieure sur les phosphates de silice : spectre (*c*) caractérisant les produits pour lesquels $P_2O_5/SiO_2 < 1$ (2). Il est alors possible d'expliquer la teneur en $P_2O_5 = 88,4$ % trouvée lors de l'analyse du soi-disant acide métaphosphorique insoluble telle qu'elle a été effectuée (1). Si l'attaque du verre a donné un produit formé principalement d'un composé pour lequel $P_2O_5/SiO_2 \neq 1$ le précipité de $P_2O_7Mg_2$ (p. m. 222) recueilli lors du dosage

(*) Séance du 15 juillet 1953.

(1) *Thèse*, Paris, 1933, p. 11 et 13.

(2) Boullé et Jary, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 161.

de P_2O_5 est probablement surchargé par la silice (p. m. 60) dont la présence n'est pas soupçonnée. Dans ces conditions, on pèse un poids total de précipité égal à $222+60=282$, d'où l'on déduit un poids de $P_2O_5=(282\times142)/222=180,5$, soit pour le produit de départ $P_2O_5.SiO_2$ (p. m. 202) une teneur en $P_2O_5=(180,5/202)=89,3$ % qui est très sensiblement celle d'un acide métaphosphorique (88,7 %).

Par ailleurs l'acide PO_4H_3 (contenu en couches minces dans de petites nacelles d'or) a été chauffé dans un four horizontal réglé à 300° et parcouru par un léger courant d'air sec : on constate, grâce à des prises effectuées au cours du chauffage isotherme que le titre en P_2O_5 du mélange tend vers la valeur 83,4 %, puis varie autour de cette valeur moyenne; ces variations sont lentes et de faible amplitude ainsi que le révèlent les courbes de pertes de poids enregistrées (dans les mêmes conditions d'expériences) à la thermobalance. Lorsque nos expériences sont prolongées plusieurs jours à 300°, l'acide est totalement volatilisé; il en est de même en quelques heures à 450°.

b. Dans le vide. — Le but poursuivi était de préparer rapidement à la plus basse température possible un mélange dont la composition soit voisine de celle de l'acide métaphosphorique ($P_2O_5=88,7$ %); ce résultat est obtenu en quelques heures à 300°; au-dessous de cette température, une telle composition, si elle peut être atteinte, ne le serait qu'après un temps très long comme le montrent les nombres ci-dessous :

		P_2O_5.			P_2O_5.
200°.	8 h.............	80,4 %	250°.	8 h.............	82,6 %
	12 h.............	82,4		24 h.............	85,9
	16 h.............	83,4			

2. Étude des sels alcalins. — Les mélanges d'acides résultant de nombreuses préparations ont été dissous, puis neutralisés par la soude ou la potasse. Les opérations sont effectuées dans un thermostat à 0° et conduites de manière à ce que la température du liquide agité mécaniquement ne s'élève pas au-dessus de 2 ou 3°; les sels alcalins sont alors précipités de leurs solutions aqueuses par l'alcool. Dans le cas des sels de sodium il y a toujours formation d'une solution huileuse ainsi qu'il a déjà été constaté (1); après décantation et séchage (toujours lent, d'où une rétrogradation inévitable vers les formes pyro- et orthophosphates) les produits sont mal cristallisés, leurs spectres X présentent au plus quelques raies larges et floues, rendant l'identification difficile. Il en est de même avec les sels de potassium lorsqu'on utilise les acides préparés sous vide à $t<250°$, mais à partir d'un acide obtenu à 300° (ayant par suite la composition, vérifiée d'ailleurs, d'un acide métaphosphorique) l'addition d'alcool à la solution aqueuse neutralisée provoque directement la précipitation d'une poudre bien cristallisée facile à recueillir; après essorage, elle paraît sèche bien que renfermant des quantités variables d'eau supérieures à 10 %; d'après l'analyse chimique le rapport $P_2O_5/K_2O=1$; le spectre X est net et différent de

ceux des autres phosphates décrits autrefois par l'un de nous ([3]). Si, par séchage à froid sous vide, la teneur en eau est ramenée en dessous de 7 à 8 %, le spectre X est modifié et présente des raies larges et floues ; mais les produits, même s'ils sont presque anhydres, fixent à nouveau de l'eau lorsqu'on les maintient en atmosphère humide ; en même temps, le réseau cristallin est rétabli, on observe en effet des spectres X à raies fines, identiques à celui du sel précipité simplement essoré. Enfin, les déterminations cryoscopiques effectuées dans l'eutectique $NO_3K—H_2O$ (— 2°,83) avec le dispositif déjà utilisé ([4]) donnent un degré moyen de polymérisation égal à 12.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Sur l'influence de la structure primaire des fontes grises, sur leur module d'élasticité* (Module d'Young). Note de Mme **Élisabeth Plenard**, transmise par M. Albert Portevin.

Une étude systématique de l'influence de la structure des fontes grises lamellaires sur leur module d'Young a permis de construire des courbes reliant le module, d'une part à la longueur moyenne des lamelles de graphite (structure primaire), d'autre part à la nature de la matrice (structure secondaire). Seule, la structure primaire semble avoir une influence.

Les mesures du module d'Young ont été faites à l'aide de deux appareils basés sur des principes différents :

— Appareil Le Rolland-Sorin : méthode statique de couplage pendulaire ([1]) ;

— Appareil Florisson : méthode dynamique de vibrations propres longitudinales ([2]).

Pour faire varier la structure primaire d'une façon systématique sans qu'il y ait modification de la structure secondaire, nous avons, d'une part prélevé des éprouvettes d'essai dans des barreaux de diamètres différents, provenant d'une même coulée, d'autre part extrait d'un même barreau, des éprouvettes situées plus ou moins près du centre. Les conditions de refroidissement différentes conduisaient à une structure graphitique lamellaire plus ou moins fine.

Les résultats, en accord avec les indications données par MM. Portevin, Cabarat et Guillet ([3]) mettent en évidence le fait suivant : pour une matrice de nature donnée, le module d'Young décroît régulièrement à mesure que la longueur moyenne des lamelles de graphite augmente (courbe 1).

([3]) Boullé, *Thèse*, Paris, 1941, p. 47.

([4]) Boullé et Jary, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 1029.

([1]) *La Fonte*, n° 9, 1933, p. 323.

([2]) *Revue Mécanique*, 286 *bis*, 1939.

([3]) *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 890.

Le graphite jouant un rôle important dans la valeur du module d'Young on s'est tout naturellement demandé si la nature de la matrice intervenait également.

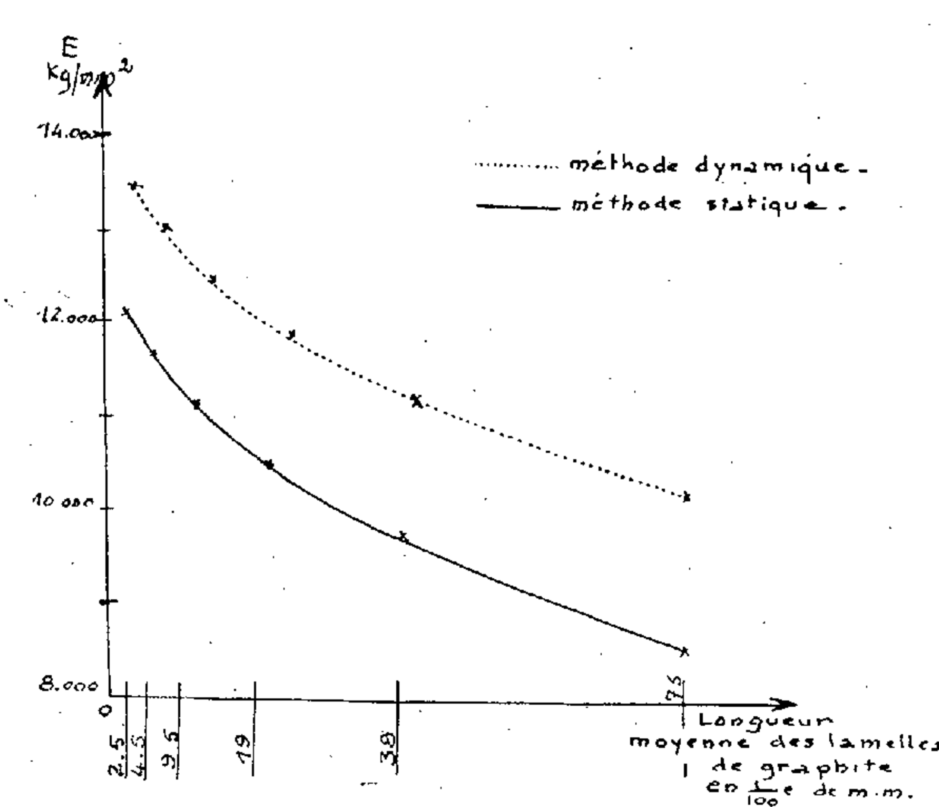


Fig. 1.

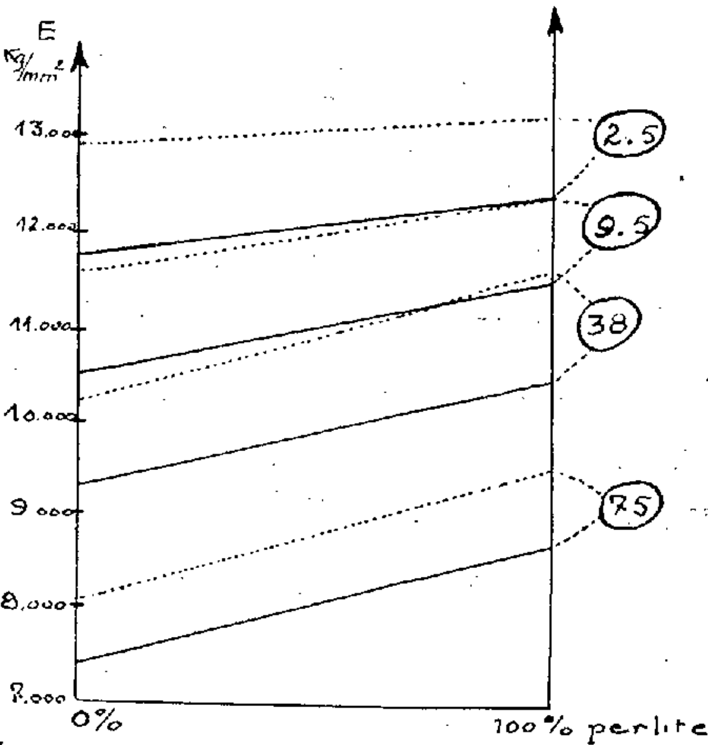


Fig. 2.

Des traitements ferritisants plus ou moins poussés ont été imposés à des éprouvettes presque entièrement perlitiques, mais présentant des structures primaires variées. La figure 2 met en évidence la variation de module avec la nature de la matrice, ceci pour des structures primaires semblables (la longueur moyenne des lamelles s'échelonnant de 25/100ᵉ à 75/100ᵉ mm). On a constaté qu'après ferritisation le module d'Young avait diminué de 3 à 4 % pour les fontes à graphite fin et de 12 à 13 % pour des fontes à graphite grossier (*voir* tableau ci-dessous).

Longueur moyenne des lamelles de graphite (1/100ᵉ mm).	Densité.	Proportion de perlite dans la matrice (%).	Méthode statique module d'Young (kg/mm²).	Méthode dynamique module d'Young (kg/mm²).
75	6,98	0	7 725	8 670
	7,05	100	8 745	9 855
38	7,07	0	9 180	10 405
	7,15	100	10 465	11 775
9,5	7,07	25	10 890	11 890
	7,14	100	11 560	12 680
2,5	7,11	0	11 935	13 015
	7,21	100	12 330	13 555

On peut objecter que le traitement thermique de ferritisation a éliminé les tensions internes et que l'abaissement du module d'élasticité est seu-

lement dû à cette élimination. Nous avons donc fait subir à quelques-unes de ces éprouvettes un traitement de stabilisation destiné à faire disparaître les tensions internes sans modifier la nature de la matrice; il n'y a pas eu de changement sensible du module.

Mais une autre question se posait alors : la diminution du module est-elle due au changement de structure de la matrice ou plus simplement à une modification de la structure primaire provenant de la graphitisation de la perlite lors du traitement de ferritisation ?

Nous devions nous poser d'autant plus la question que nous avons fait les deux constatations importantes suivantes :

1° Nous avons constaté que le ferrite et la perlite exemptes de graphite avaient exactement le même module;

2° La ferritisation de la matrice perlitique est toujours accompagnée d'une diminution de la densité.

Cette variation de la densité s'explique parfaitement comme conséquence d'une graphitisation totale et nous pensons que celle-ci est la seule cause de la diminution du module d'Young.

Autrement dit, nous concluons nettement que les propriétés élastiques des fontes grises lamellaires ne sont fonction que de leur structure primaire.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Aspect micrographique de la polygonisation dans l'uranium.* Note de MM. **Marcel-L. Englander** et **Pierre-A. Jacquet**, présentée par M. Pierre Chevenard.

Jusqu'à présent, le phénomène de la polygonisation des grains cristallins de l'uranium a été soupçonné ou indiqué comme probable par plusieurs auteurs, qui ont étudié la microstructure de l'uranium orthorhombique (seule phase allotropique stable au-dessous de 665° C), avant et après déformations plastiques; c'est surtout l'aspect des taches de Laue (1) qui a conduit à suggérer l'hypothèse concernant l'existence de grains fragmentés en petits blocs légèrement désorientés les uns par rapport aux autres.

Alors que, pour l'aluminium, le cuivre, le zinc, le cadmium, etc., il a été possible de déceler également ces sous-grains par des techniques micrographiques appropriées (2), (3), en ce qui concerne l'uranium, les méthodes décrites n'ont pas mis en pleine évidence le phénomène de la polygonisation

(1) R. W. Cahn, *Acta Metallurgica*, 1, 1953, p. 48.
(2) P. Lacombe et L. Beaujard, *J. Inst. Metals*, 74, 1947, p. 1.
(3) P. Lacombe et A. Berghezan, *Comptes rendus*, 226, 1948, p. 2152.

des grains d'uranium-α, les examens en lumière polarisée [1], [4], [5] n'étant d'ailleurs pas facilités par l'enchevêtrement des zones de déformations à l'intérieur de la plupart des grains.

L'emploi systématique du procédé d'attaque métallographique de l'uranium [6], comportant l'obtention par oxydation ménagée, sous pression réduite d'oxygène, de pellicules d'oxyde d'uranium colorées, a permis d'apporter une confirmation supplémentaire aux hypothèses concernant la fragmentation des taches de Laue.

En effet, il est apparu à différentes reprises que, après polissage électrolytique, cette oxydation très ménagée permettait de déceler dans certains grains d'uranium, outre les joints de ces grains, les inclusions, les précipitations et les figures de déformations, une sous-structure pouvant être qualifiée « polygonisée », son aspect micrographique rappelant les aspects désormais classiques mentionnés dans la bibliographie [7], [8].

A l'intérieur de certains grains d'échantillons polycristallins, prélevés dans des lingots d'uranium coulé sous vide ou dans des barres d'uranium filé en phase γ, cet aspect se manifeste nettement par des zones adjacentes, de coloration et d'intensité différentes, aux limites floues ou parfaitement accusées (*fig.* 1). Les frontières de ces zones sont parfois accentuées, parfois traversées par des lignes sinueuses à caractère ponctuel et discontinu : ceci proviendrait de précipitations ou d'attaques préférentielles *à d'anciens sous-joints*. Enfin, dans certains cas, la sous-structure apparaît dans un grain sous l'aspect de domaines délimités uniquement par des lignes sombres, très fines, nettes et continues.

Tous ces domaines présentent la même caractéristique structurale, à savoir que les lignes de déformations (macles, glissements, pliages), existant à l'intérieur d'un grain, ne changent que très peu de direction lorsqu'elles passent d'un domaine à un autre.

Il se trouve aussi que les échantillons métallographiques d'uranium prélevés sur des lingots fondus présentent des grains de tailles très différentes (0,05 à 2 mm), aux limites irrégulières et sinueuses, mais que ces dimensions sont bien différentes de celles déduites des spectres de rayons X [4], [9]. Or, au cours du refroidissement jusqu'à la température ambiante, ces agrégats polycristallins sont le siège de contraintes, ayant

---

[4] B. W. Mott et H. R. Haines, *J. Inst. Metals*, 80, 1951-1952, p. 621.

[5] H. P. Roth, *Metal Progress*, 56, 1949, p. 662 et 807.

[6] M. L. Englander, J. Stohr et Mme Laniesse, Rapport Intérieur C.E.A., n° 1, non publié.

[7] D. Mc Lean, *J. Inst. Metals*, 80, 1951-1952, p. 507.

[8] C. Crussard, *Métaux-Corrosion-Industries*, 28, 1953, p. 47.

[9] J. Chipman, *U. S. Atomic Energy Commission, M. D. D. C.*, 539, oct. 1946, p. 14.

pour origine la très forte anisotropie des coefficients de dilatation thermique du cristal ([10]), qui provoqueront dans certains grains favorablement orientés un état de polygonisation plus ou moins accentué, pouvant d'ailleurs quelquefois conduire à une recristallisation primaire partielle, et ce sont ces fragments polygonisés qui auraient des dimensions plus en rapport avec celles déduites des spectres X.



Fig. 1. — Uranium moulé (× 150).

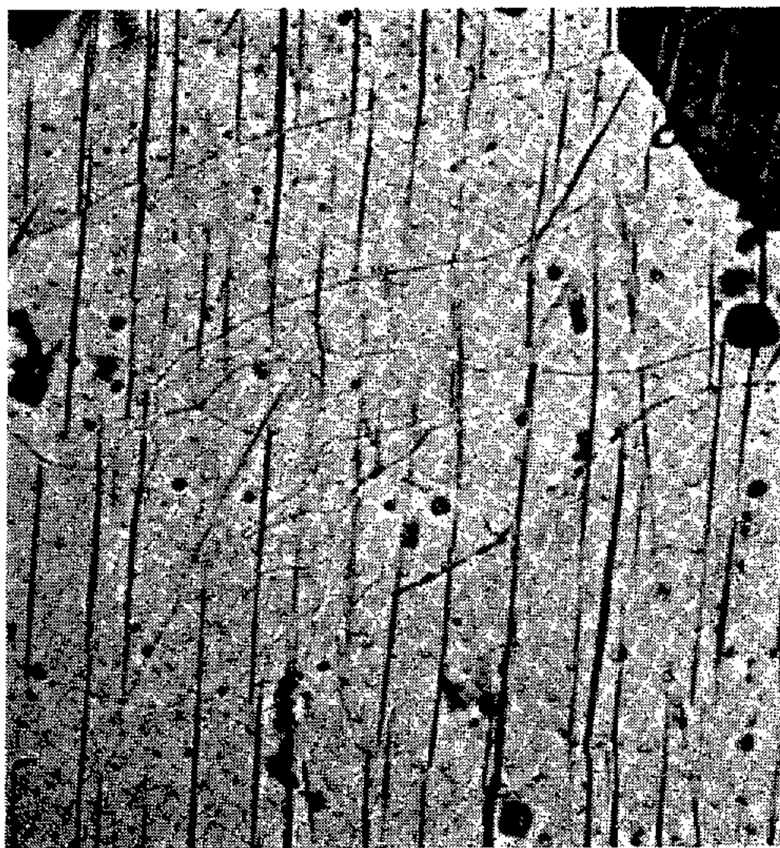


Fig. 2. — Uranium filé traité (× 650).

Dans un travail actuellement en cours d'exécution, il a été, de même, constaté que les différents aspects de polygonisation dans l'uranium se retrouvaient encore davantage accentués, dans un plus grand nombre de grains, lorsque l'uranium était soumis à divers traitements spécifiques en phase α, tels que chauffe isotherme ou cyclage thermique, avec ou sans charge (*fig.* 2).

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur de nouvelles propriétés des dithiocarbamates N-disubstitués de β-mercaptoéthyle.* Note de MM. **Christian Warolin** et **Raymond Delaby**, présentée par M. Marcel Delépine.

Ainsi que nous l'avons montré ([1]), ([2]) la fonction thiol des dithiocarbamates

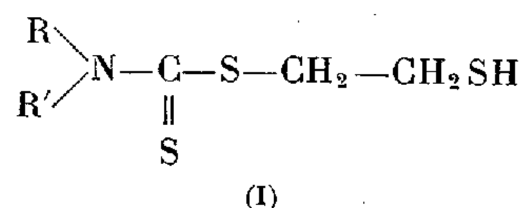
---

([10]) W. Boas et R. W. K. Honeycombe, *Proc. Roy. Soc.*, A **186**, 1946, p. 57; A **188**, 1947, p. 427.

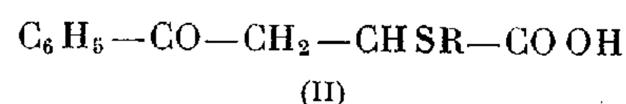
([1]) R. Delaby, P. Piganiol et C. Warolin, *Comptes rendus*, **230**, 1950, p. 1671.

([2]) R. Delaby, C. Warolin, P. Chabrier et P. Piganiol, *Comptes rendus*, **232**, 1951, p. 1676.

N-disubstitués de β-mercaptoéthyle (I) est très réactive. Deux nouvelles réactions de ce groupement fonctionnel sont rapportées ci-après.



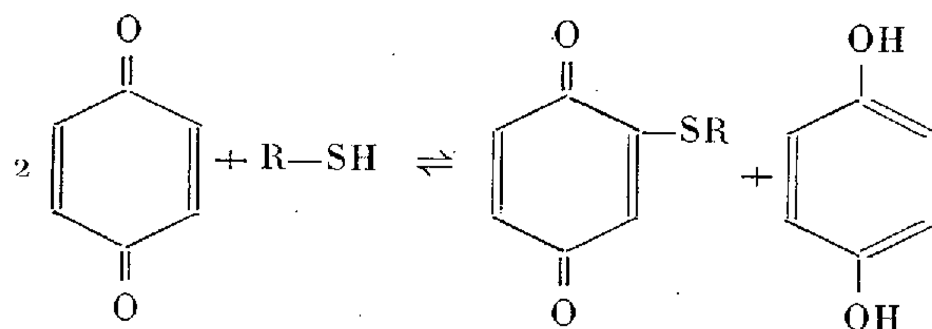
A. Parmi les réactions d'addition de ces thiocarbamates sur les liaisons éthyléniques, nous avons étudié leur fixation sur l'acide β-benzoylacrylique, à partir duquel J. Bougault et P. Chabrier ([3]) ont déjà préparé divers thioéthers (II), en milieu aqueux et alcalin.



Les mercaptans (I) étant très insolubles dans l'eau nous avons préféré adopter la technique de B. Holmberg et E. Schjånberg ([4]) suivant laquelle le thiol et le composé éthylénique sont mis à bouillir à reflux dans l'acétate d'éthyle pendant plusieurs heures.

La réaction est lente et après 20 h d'ébullition à reflux le rendement obtenu n'excède pas 50 %. La purification du thioéther obtenu est laborieuse : elle sera décrite en détail dans un autre recueil; indiquons seulement ici qu'elle a conduit jusqu'alors à des huiles se prenant en masse au refrigérateur.

B. Par action sur la *p*-benzoquinone et sur la naphtoquinone-1.4, les dithiocarbamates N-disubstitués de β-mercaptoéthyle conduisent aux thioéthers benzoquinoniques et naphtoquinoniques correspondants, d'après la réaction



que J. M. Snell et A. Weissberger ([5]) ont appliquée notamment à l'obtention du thioéther quinonique de l'acide α-thioglycolique.

Nous avons obtenu directement des composés cristallisés en proportion voisine de 50 % de la théorie, alors que, généralement, les rendements obtenus dans ces réactions sont inférieurs à ce nombre ou ne l'atteignent que par adjonction d'un oxydant ($Cr_2O_7Na_2$ en milieu sulfurique ou Cl_3Fe).

([3]) *Comptes rendus*, **224**, 1947, p. 395.

([4]) *Arkiv Kemi, Mineral. Geol.*, **14** A, n° 7, 1940, p. 22.

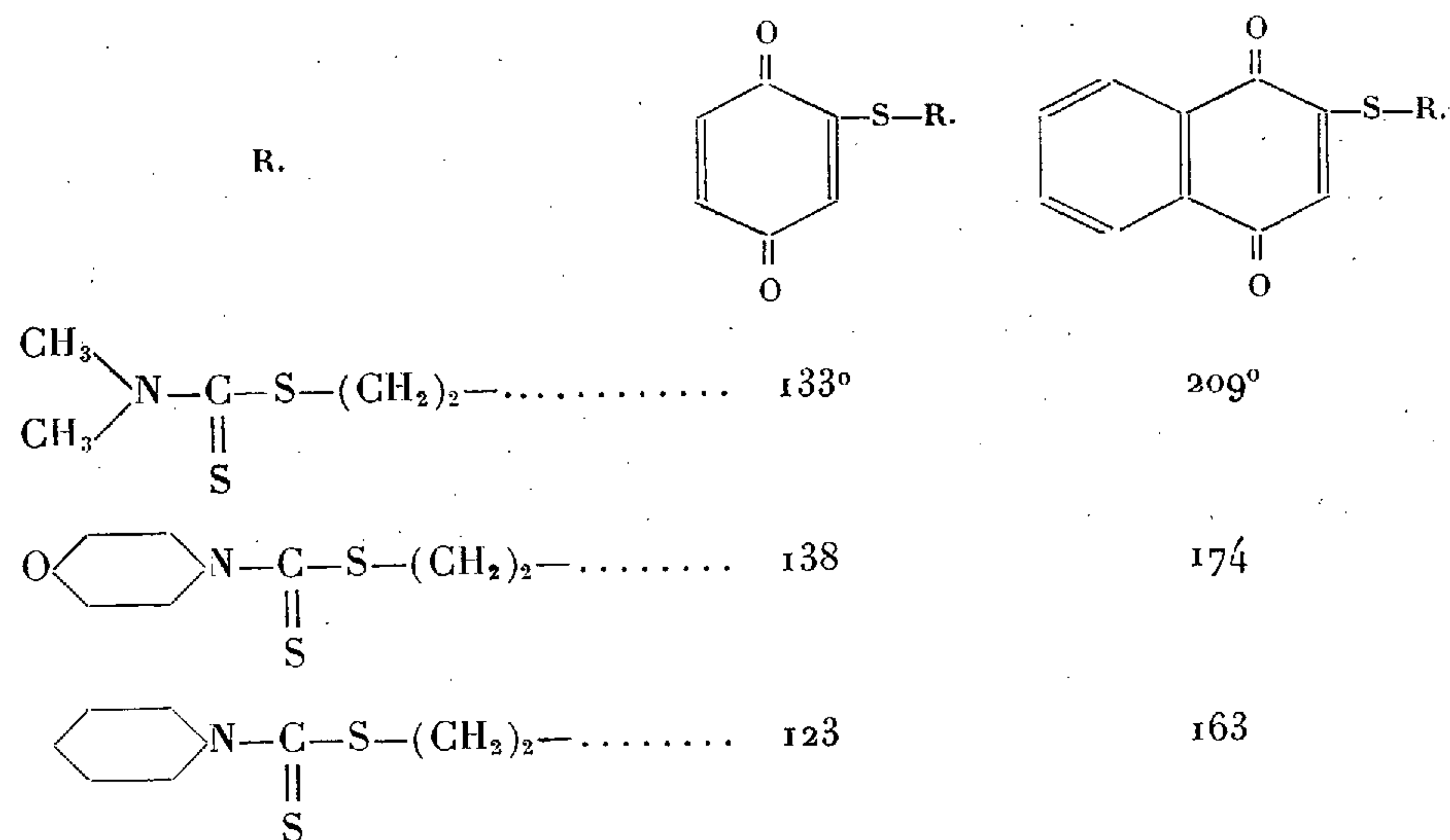
([5]) *J. Amer. Chem. Soc.*, **61**, 1939, p. 450.

Le thiol (0,01 mol) est dissous dans un poids égal de benzène. Cette solution est ajoutée à une solution de *p*-benzoquinone (0,02 mol) dissoute dans du méthanol absolu (50 cm³) et additionnée de 10 gouttes d'acide acétique.

La réaction est légèrement exothermique. On laisse 2 h à la température ordinaire, puis quelques heures au réfrigérateur. Le produit cristallisé qui a précipité est recueilli, lavé avec un peu de méthanol glacé et recristallisé dans un mélange à volumes égaux d'acétone et de méthanol (thioéthers benzoquinoniques) ou dans l'acétone seule (thioéthers naphtoquinoniques).

Les thioéthers benzoquinoniques sont des corps colorés en rouge brique alors que les thioéthers naphtoquinoniques sont jaunes d'or. Ils sont insolubles dans l'eau, peu solubles à froid dans l'éthanol, l'acétone et l'éther éthylique, très solubles dans le sulfure de carbone et le benzène.

Nous avons ainsi préparé les thioéthers quinoniques correspondant au diméthyl- au morpholino- et au pipéridino-dithiocarbamate de β-mercapto-éthyle dont les points de fusion sont rapportés ci-dessous :

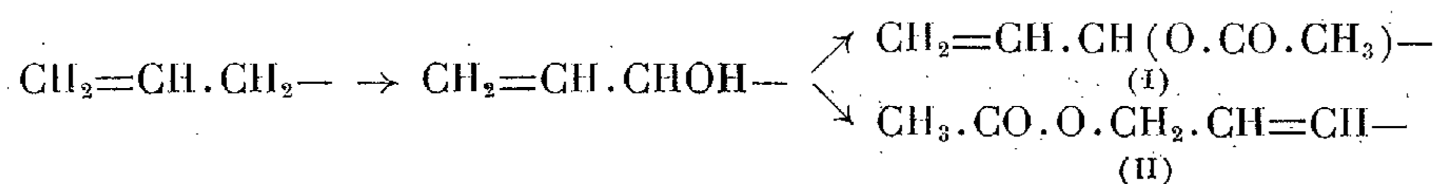


CHIMIE ORGANIQUE. — *Oxydation des esters acétiques d'alcools éthyléniques par l'anhydride sélénieux.* Note de MM. **Jean Colonge** et **Maurice Reymermier**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les acétates d'alcools éthyléniques sont oxydés en diacétates de glycols éthyléniques par chauffage avec de l'anhydride sélénieux, en présence d'anhydride acétique.

On sait que l'oxydation d'un alcène par l'anhydride sélénieux porte généralement en α du carbone éthylénique le plus substitué; il apparaît une fonction alcool que l'on préserve d'une oxydation ultérieure en l'estérifiant par l'anhydride acétique qui sert de milieu réactionnel.

Il ne semble pas que l'on ait étudié jusqu'ici, tout au moins de façon systématique, l'oxydation par l'anhydride sélénieux de composés éthyléniques à fonction complexe. Nous avons entrepris cette étude en commençant par l'oxydation des alcools éthyléniques; ces derniers doivent conduire à des *glycols éthyléniques* dans lesquels l'éloignement des fonctions alcool dépendra d'abord de la distance interfonctionnelle dans le composé initial et, ensuite, chez les glycols dérivant d'alcools éthyléniques renfermant un groupement méthylénique terminal, de la possibilité d'une transposition allylpropénylique. Dans ce dernier cas, il n'existe, en effet, qu'une seule position en α de la liaison éthylénique et, par suite, il ne peut se faire qu'un seul alcool; mais l'estérification de cette fonction peut donner un mélange de deux esters (I) et (II).

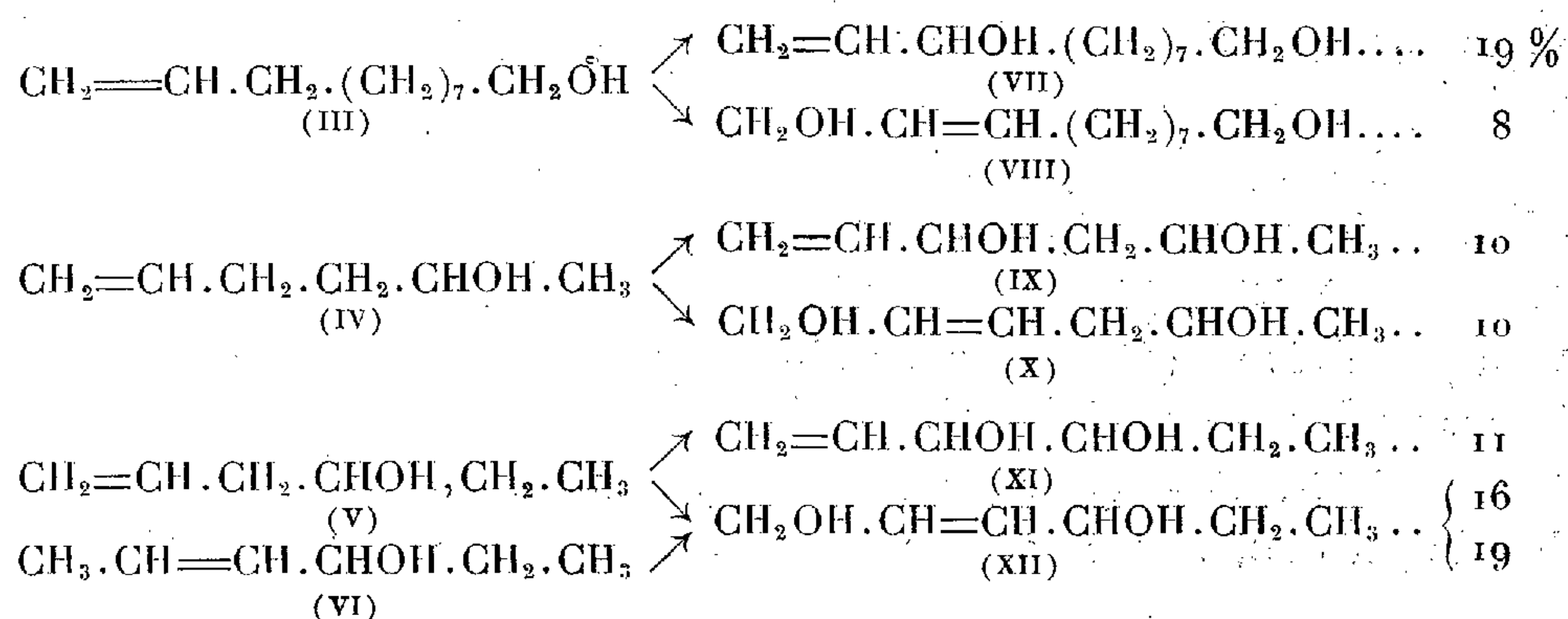


C'est ainsi que Guillemonat ([1]), oxydant l'hexène-1 par l'anhydride sélénieux, obtient l'hexène-2 *ol*-1 et seulement des traces d'hexène-1 *ol*-3

Nos essais d'oxydation sur les alcools éthyléniques à groupement méthylénique terminal ont montré que l'on obtient bien simultanément les deux esters isomères.

Nous donnons ici les résultats portant sur l'oxydation des acétates d'alcools éthyléniques suivants : undécène-10 *ol*-1 (III), hexène-1 *ol*-5 (IV), hexène-1 *ol*-4 (V), hexène-2 *ol*-4 (VI).

Les glycols obtenus, ainsi que les rendements (% de la théorie) sont indiqués ci-dessous :



Mode opératoire. — A 1 mole d'acétate de l'alcool éthylénique on ajoute son volume d'anhydride acétique et 1/2 mole d'anhydride sélénieux; on chauffe

([1]) *Ann. Chim.*, 11, 1939, p. 184.

à reflux et toutes les trois heures on sépare le sélénium précipité; durée du chauffage : 20 h environ. Après addition de 100 cm³ d'eau, on distille sous vide en recueillant d'abord de l'acide acétique, puis les esters acétiques jusqu'à formation de vapeurs rougeâtres. La première fraction est neutralisée par de la soude et en refroidissant; la solution neutre est extraite à l'éther; la solution éthérée est réunie à la fraction des esters; le tout est lavé avec une solution de bicarbonate de sodium, puis rectifié. On obtient en général deux fractions de diesters et une fraction intermédiaire. Les diesters sont saponifiés par la potasse alcoolique pour avoir les diols éthyléniques.

La constitution des glycols éthyléniques a été prouvée dans certains cas en les hydrogénant catalytiquement et en comparant les glycols obtenus avec ceux déjà décrits.

Tous les diols renfermant le groupement —CH=CH— peuvent exister sous les formes *cis* et *trans*; de plus, le composé (XI) ainsi que son dérivé saturé peuvent se présenter sous les formes *méso* et *thréo*.

Undécène-10 *diol*-1.9 $C_{11}H_{22}O_2$ (VII). — Liquide visqueux, $É_{12}$ 170-180°; diacétate, $É_{13}$ 174-182°.

Undécène-9 *diol*-1.11 $C_{11}H_{22}O_2$ (VIII). — Liquide visqueux, $É_{12}$ 205-210°; diacétate, $É_{13}$ 220-225°.

Undécanediol-1.11 obtenu par hydrogénation catalytique du glycol précédent (VIII); $É_{11}$ 180-181°; F 62° (benzène), en accord avec Chuit (²).

Diacétate de l'hexène-1 *diol*-3.5. — Liquide, $É_{18}$ 108-110°.

Diacétate de l'hexène-2 *diol*-1.5. — Liquide, $É_{18}$ 122-124°.

Hexène-2 *diol*-1.4 (XII). — Liquide, E_{15} 130-132°, d_4^{20} 0,992; composé déjà préparé par Prévost (³) par hydrolyse des bromures correspondants et qui indique $É_{11}$ 141°, il est possible que l'on soit en présence de deux isomères géométriques. Diacétate, $É_{13}$ 118-122°.

Hexanediol-1.4. — Hydrogénation catalytique de (XII); $É_{14}$ 120-122°; di-phényluréthanne, F 167° (toluène).

Hexène-1 *diol*-3.4 (XI). — Liquide, $É_{15}$ 95-99°; d_4^{25} 0,989; composé déjà obtenu par Prévost (³) qui donne $É_{15}$ 108°; il est possible que l'on soit en présence de deux diastéréoisomères. Diacétate, $É_{15}$ 106-110°.

Hexanediol-3.4. — Hydrogénation catalytique de (XI), $É_{16}$ 96-97°; F 87-88° (éther de pétrole), en accord avec Kühn et Rebel (⁴), Farmer et Mittarbb (⁵).

(²) *Helv. Chim. Acta*, **9**, 1926, p. 266 et 1082.
(³) *Bull. Soc. Chim.*, **11**, 1944, p. 222.
(⁴) *Ber. deustch. Chem. Ges.*, **60**, 1927, p. 1569.
(⁵) *Chem. Soc.*, 1927, p. 2946.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur le produit basique obtenu dans la condensation du bromure d'éthylmagnésium sur le dinitrile glutarique.* Note de M. **Jean Décombe**, présentée par M. Marcel Delépine.

Dans une Note précédente (¹), nous avons montré qu'en condensant le bromure d'éthylmagnésium en excès, avec le dinitrile glutarique, en milieu éthéro-toluénique à l'ébullition, on obtient une substance basique fondant à 70-71°, présentant une inertie chimique considérable. En poursuivant l'étude de ce composé nous avons trouvé que :

1° Traité par l'acide sulfurique concentré en solution dans l'éther, il fournit un sulfate cristallisé qui donne à l'analyse SO_4 % = 22,01, ce qui correspond à un poids moléculaire de 338 pour une seule fonction basique.

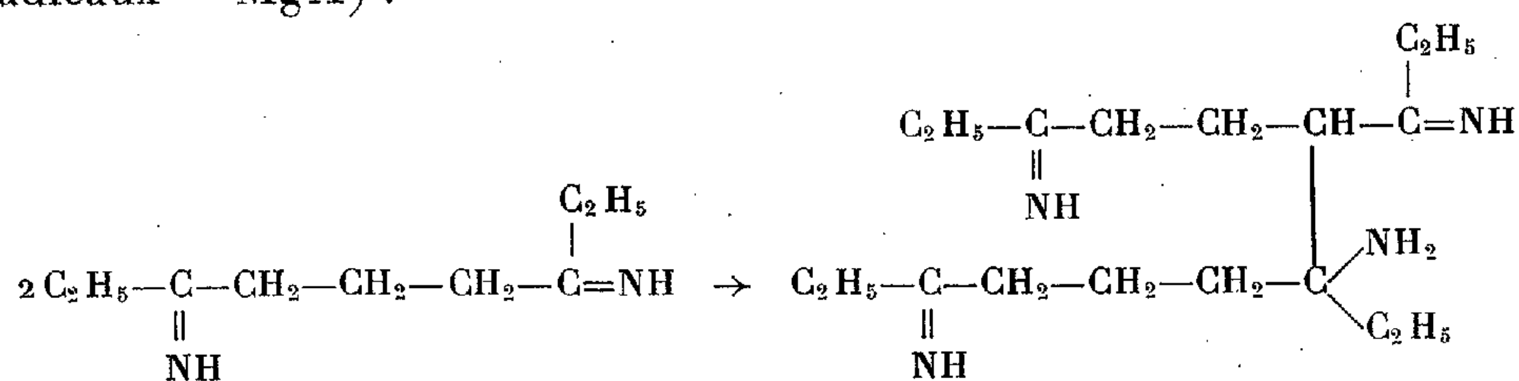
2° Traité par l'acide picrique, en solution alcoolique, il donne un picrate contenant 14,8 % d'azote, ce qui correspond au même poids moléculaire de 338 pour une base qui contiendrait trois atomes d'azote dont un seul serait basique.

3° Traité par l'acide chlorhydrique sec dans l'éther anhydre, il donne un sel qui contient 18,04 % de chlore. Pour un poids moléculaire de 338, ce nombre correspond à l'addition de deux molécules d'acide chlorhydrique et à l'élimination d'une molécule d'eau.

4° La cryoscopie dans le benzène a donné pour le composé en question des masses moléculaires comprises entre 350 et 380.

Ces résultats nous conduisent à la formule brute $C_{20}H_{41}ON_3$ (M = 339) dans laquelle il n'y aurait qu'un seul atome d'azote salifiable et un groupe OH mobile facilement estérifié par l'acide chlorhydrique. Une telle formule doit être saturée au maximum, et doit présenter des particularités d'empêchement stérique permettant d'expliquer l'inertie de la molécule.

Une première hypothèse consiste à envisager une dimérisation de la dicétimine préalablement formée, suivant un mode de condensation suggéré par Emerson (²) et utilisé récemment dans le cas des aldimines par Thiollais et Guillerm (³). On aurait successivement (en négligeant pour simplifier l'écriture les adicaux — MgX) :

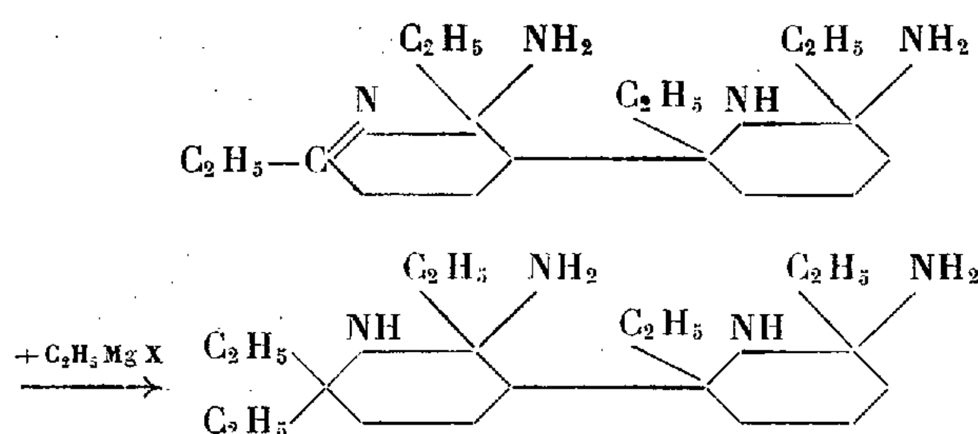


(¹) *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 2542.

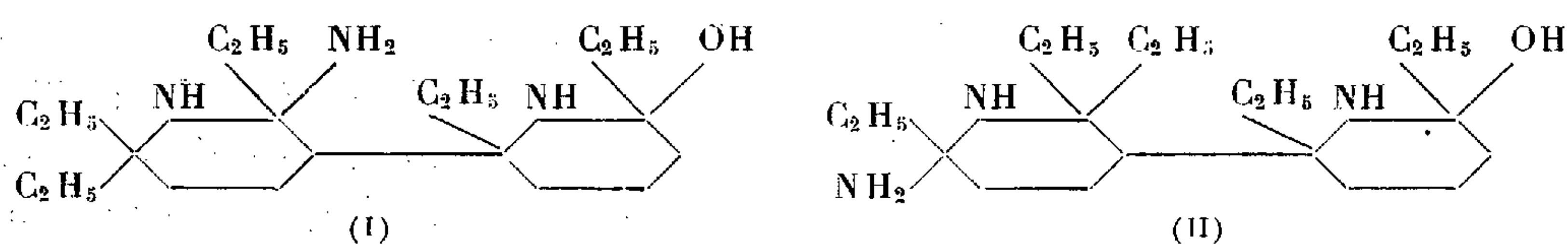
(²) W. S. Emerson, et coll., *J. Am. Ch. Soc.*, 63, 1941, p. 872.

(³) *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1798.

Une cyclisation suivie d'une addition de magnésium donnerait

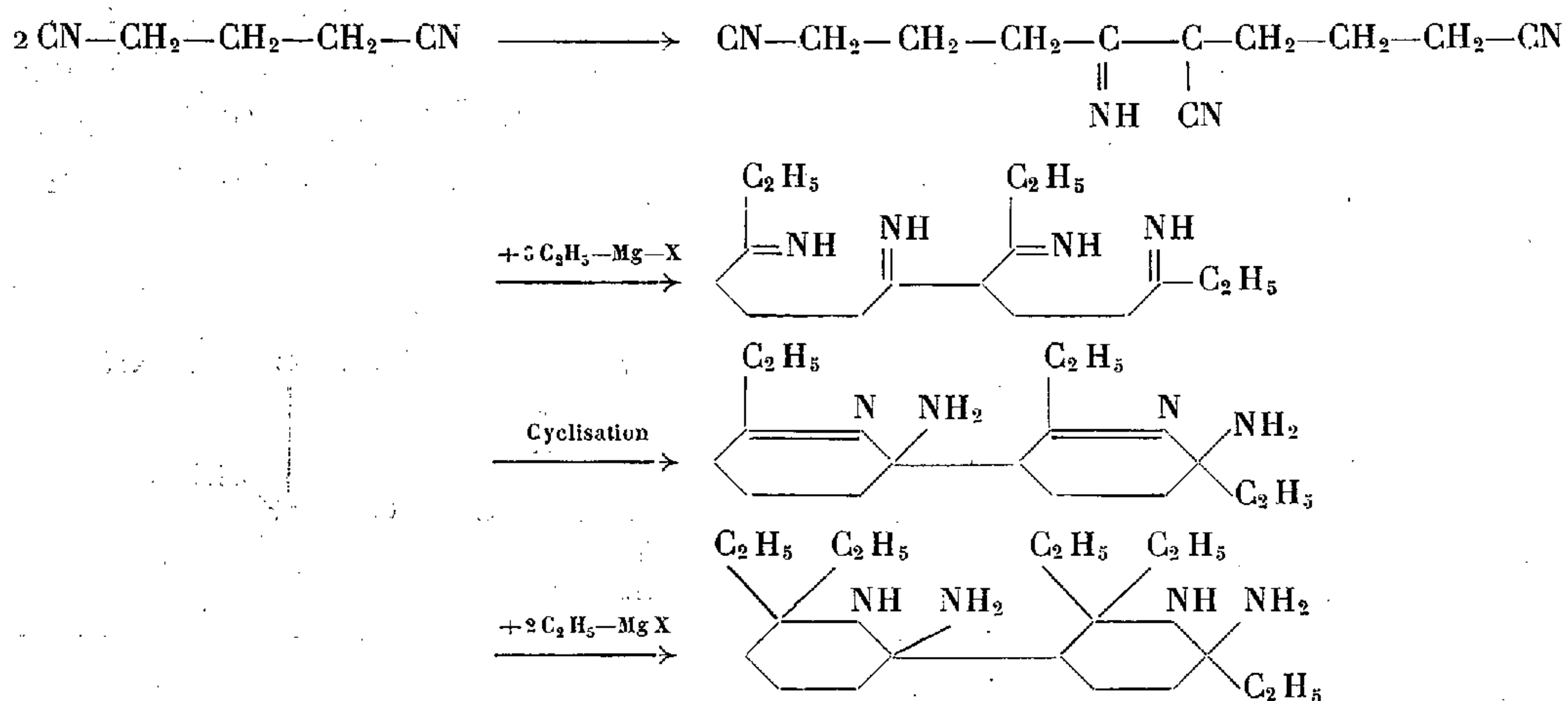


puis une hydrolyse partielle remplacerait l'un des groupements NH_2, et vraisemblablement celui pour lequel l'encombrement stérique est minimum, en groupe hydroxyle. On aurait alors le composé (I)



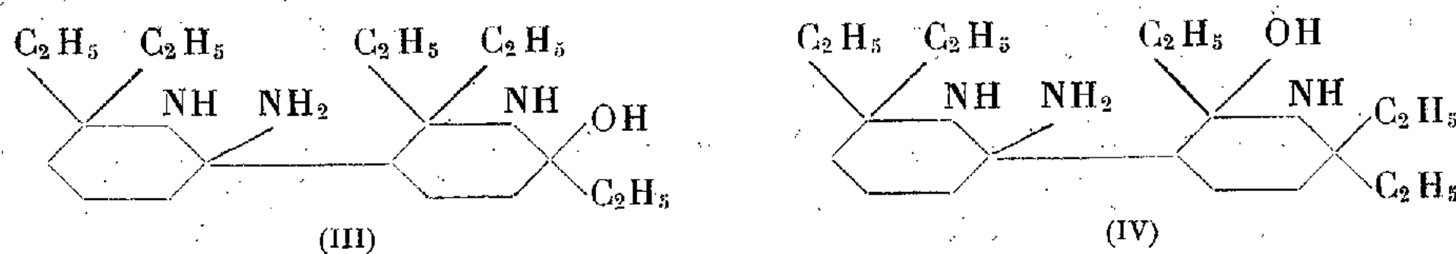
Mais la cyclisation envisagée ci-dessus peut se faire en sens inverse et conduire à un composé (II) isomère du précédent. Toutefois, cette formule semble moins valable, car les deux groupements NH_2 du composé intermédiaire semblent identiques vis-à-vis de l'hydrolyse.

Une autre hypothèse consiste à envisager le composé basique en question comme résultant de l'action de cinq molécules de magnésien sur le dimère du dinitrile glutarique, isolé par Bruylants ([1]) et que nous avons dû considérer au cours de la première partie de ce travail pour expliquer la formation du produit neutre $C_{12}H_{16}O_2N_2$. Le mécanisme de la réaction serait alors le suivant :



([1]) *Bull. Acad. roy. Belg.* 1923, p. 37.

Ce dernier composé subissant une hydrolyse partielle conduirait à la substance (III) :



Mais il est évident que chacune des cyclisations précédemment envisagées peut se faire en sens inverse, de sorte qu'il existe quatre isomères. Deux sont identiques à ceux qui se forment par le premier mécanisme; le quatrième répond à la formule (IV).

Nous inclinons pour la formule (III); mais nous poursuivons l'étude de ce composé.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Action stimulante de quelques extraits de fruits et de graines sur le développement des tissus de Crown-Gall de Scorsonère, cultivés* in vitro. Note de M. **Aries Kovoor**, présentée par M. Roger Heim.

Les extraits d'*Artocarpus*, *Annona*, *Passiflora* et *Allanblackia* possèdent la propriété de stimuler la prolifération des tissus de Crown-Gall de Scorsonère.

Les travaux entrepris par quelques chercheurs sur l'action excito-formatrice qu'exercent certains produits naturels sur les tissus tumoraux ([1]), ([2]), ([3]), ([4]), ([5]) nous ont suggéré d'étudier l'activité de quelques extraits de graines et de fruits tropicaux. Ces extraits ont été ajoutés à différentes concentrations aux milieux normalement utilisés pour la culture des tissus de Crown-Gall. Des fragments de tissus de Crown-Gall de Scorsonère d'un poids initial d'environ 100 mg furent cultivés pendant 28 jours sur ces milieux, puis pesés de nouveau afin de déterminer leur accroissement.

L'extrait obtenu par le broyage des parties charnues et comestibles du fruit du Jacquièr (*Artocarpus integrifolia* L.) était ajouté à différentes concentrations au milieu, avant stérilisation. Le graphique (A) ci-après montre que ce jus stimule très fortement la croissance des tissus de Crown-Gall de Scorsonère pour des doses de l'ordre de 5 %, mais devient toxique à partir de 20 %.

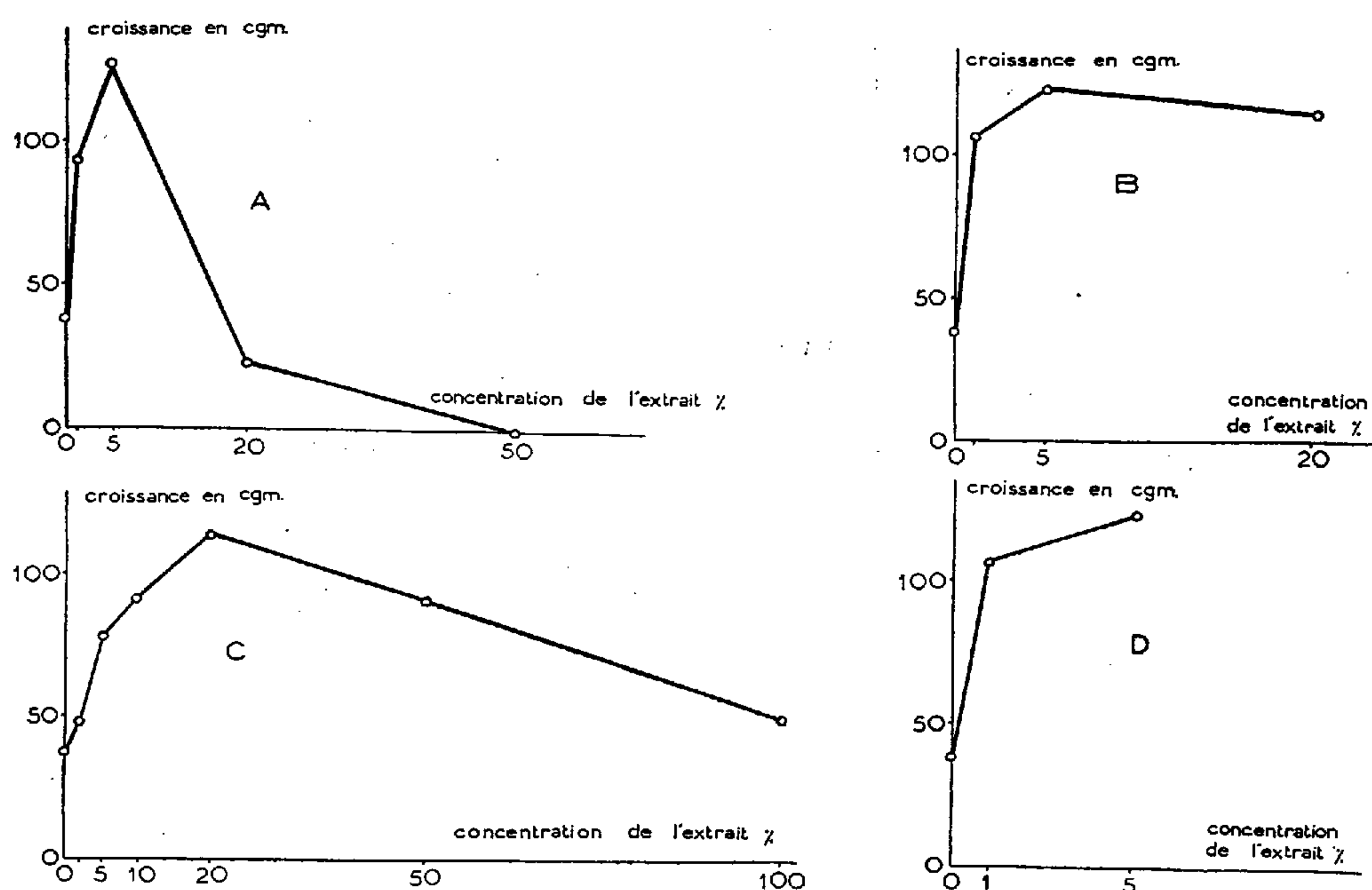
Les fruits mûrs du Corossol (*Annona muricata* L.) donnent après broyage

([1]) L. Duhamet, *Comptes rendus*, **230**, 1950, p. 770.
([2]) L. G. Nickell, *Bot. Gaz.*, **112**, 1950, p. 309.
([3]) L. Duhamet, *C. R. Soc. Biol.*, **145**, 1951, p. 1781.
([4]) J. P. Nitsch, *Comptes rendus*, **233**, 1951, p. 1676.
([5]) A. Kovoor, *Comptes rendus*, **236**, 1952, p. 309.

un jus qui à la concentration de 5 % stimule la croissance des tissus de Crown-Gall de façon importante (D).

Le jus obtenu en pressant des arilles de graines de *Passiflora edulis* Sims. stimule avec la même intensité les tissus de Crown-Gall de Scorsonère (B).

Les graines d'*Allanblackia floribunda* Oliv. possèdent un embryon volumineux dont, à l'état jeune, une partie est un liquide qui disparaît lorsque l'embryon arrive à maturité. Cet embryon, parvenu à maturité, est broyé et agité vigoureusement dans de l'eau distillée; il donne après filtration un extrait qui stimule la prolifération des tissus de Crown-Gall de Scorsonère pour des doses de 5 et de 50 % (C).



Courbes résumant l'action de différents extraits végétaux sur la prolifération des tissus de Crown-Gall de Scorsonère cultivés *in vitro*. — A, jus de fruit d'*Artocarpus*; B, extrait d'arilles de graines de *Passiflora*; C, extrait d'embryon d'*Allanblackia*; D, jus du fruit d'*Annona*. Chaque valeur correspond à la moyenne calculée sur 12 fragments.

Les différents extraits ne possèdent aucune activité auxinique décelable au test-Avoine de Went (6); comme le montrent les graphiques ci-dessus, ils stimulent cependant de façon considérable la croissance des tissus tumoraux de Scorsonère qui par ailleurs ne sont que très faiblement sensibles à l'auxine.

On peut donc rapprocher l'action excito-formatrice de ces extraits de celle provoquée par le lait de coco (1), (3); il est à noter cependant que dans certains cas leurs propriétés stimulantes sont supérieures à celle provoquée par le lait de coco à la concentration optimum.

(6) Mlle Kulescha a déterminé la teneur en auxine de ces extraits.

NUTRITION. — *Contingence ou autonomie de l'œuf de Poule vis-à-vis de l'équilibre vitaminique de la mère. Cas des surcharges en acide pantothénique et en niacine.* Note de M. **Jean Adrian**, présentée par M. André Mayer.

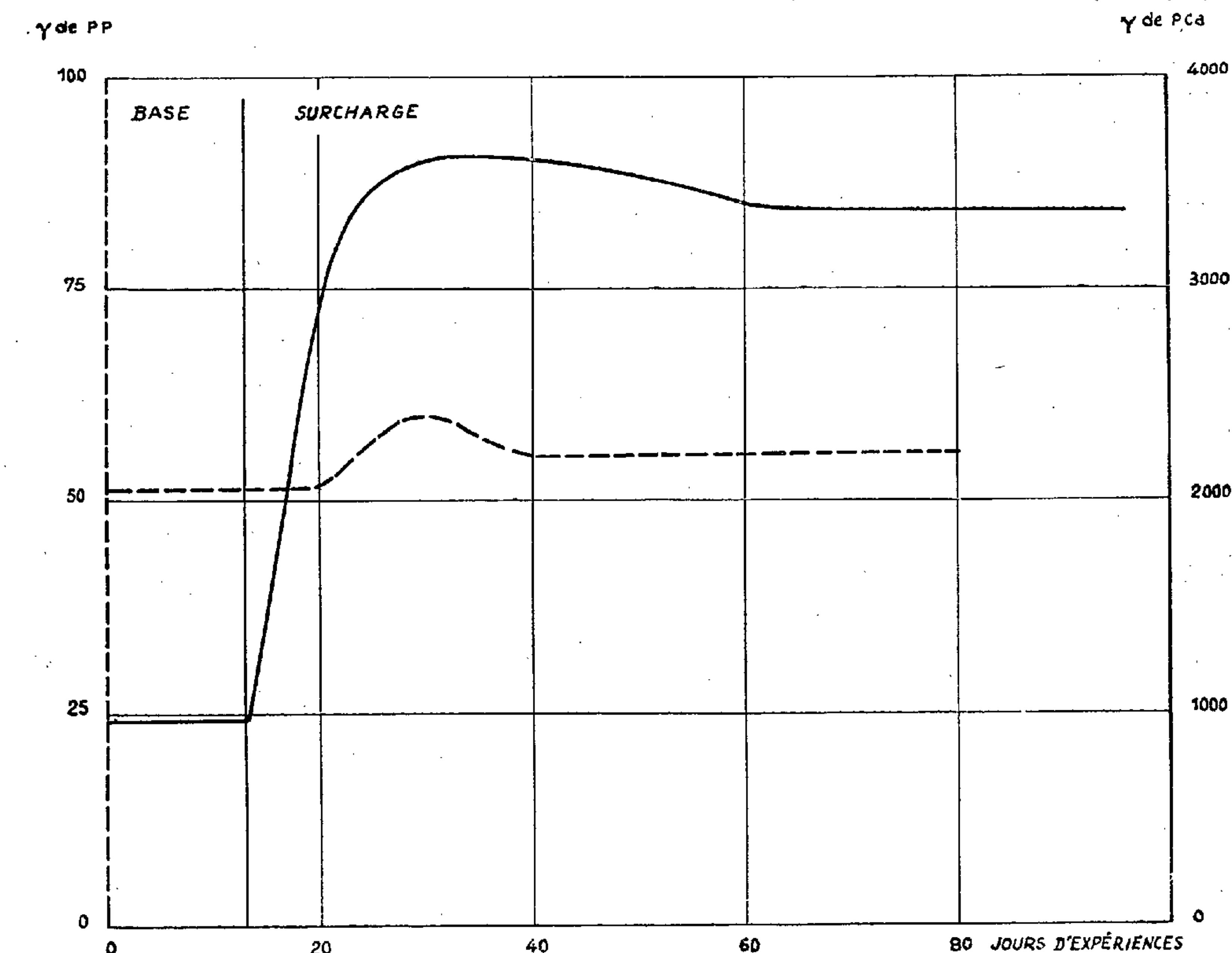
L'œuf de Poule réagit différemment aux surcharges du régime maternel en vitamines B. L'enrichissement en acide pantothénique d'une ration équilibrée provoque une hausse notable de la teneur de l'œuf en ce facteur, qui atteint plus du triple des valeurs de référence. Au contraire, la surcharge en niacine n'a pas d'effets sensibles au niveau de l'œuf.

L'enrichissement du régime de la Poule en vitamines A et D conduit à de très fortes teneurs de l'œuf en ces facteurs. On peut ainsi atteindre des concentrations vitaminiques 600 fois plus élevées qu'avec une ration normale. Est-ce là une règle générale qui s'applique à l'ensemble des vitamines ? On est mal renseigné en ce qui concerne le complexe B. On sait seulement que la carence maternelle diminue la teneur vitaminique de l'œuf et que le retour au régime équilibré l'augmente à nouveau. Mais on ignore encore l'influence d'une surcharge ajoutée à une ration *équilibrée.* Quel est ici le seuil de saturation de l'œuf ? C'est ce que nous avons tenté d'élucider pour deux vitamines : l'acide pantothénique (PCa) et la niacine (PP).

Les besoins des pondeuses sont évalués à 5,5 mg/kg de ration pour l'acide pantothénique et ne sont pas définis pour la niacine. Le régime industriel que nous utilisons contient 14 mg de PCa et 100 mg de PP par kilogramme. Il est distribué *ad libitum* à des lots de six poules et expérimenté pendant deux semaines. Puis il est enrichi avec 375 mg de PCa ou avec 1250 mg de PP par kilogramme. Cet apport vitaminique est considérable par rapport aux besoins. Les pontes individuelles sont collectées semaine par semaine et analysées. Les dosages sont effectués par méthode microbiologique : technique de Pennington, Snell et Williams (avec extraction à l'aide de mylase P) pour PCa, technique de Snell et Wright pour PP. Chaque essai de surcharge dure un trimestre. Les résultats d'ensemble sont rapportés dans le graphique 1.

L'œuf se comporte différemment vis-à-vis de l'enrichissement du régime de la poule en ces deux vitamines. La surcharge en PCa retentit sur la teneur de l'œuf : le taux d'acide pantothénique est multiplié par 3,5 par rapport à la période de référence. A l'inverse, la teneur de l'œuf en niacine varie très peu sous l'effet de la surcharge. Après une légère hausse passagère, de l'ordre de 15 %, elle retombe pratiquement aux valeurs trouvées avec le régime de base. Ainsi, il n'existe pas de règles générales touchant le transfert des vitamines à l'œuf. Certaines peuvent s'y accumuler et l'œuf reflète alors la richesse du régime maternel. Il est par contre « imperméable » à d'autres vitamines et témoigne en ce cas d'une complète autonomie vis-à-vis des fluctuations nutritionnelles de la mère. C'est pourquoi,

le taux de transfert diffère selon les vitamines : en période de base on retrouve dans l'œuf 35 % de PCa ingéré et seulement 0,17 % de PP; en période de surcharge les pourcentages diminuent nécessairement, mais la même différence subsiste. Le taux de transfert est alors de 4,5 et de 0,016 % pour chaque vitamine.



Évolution de la teneur de l'œuf en niacine et acide pantothénique au cours d'une surcharge du régime maternel en ces facteurs.

En bref, dans nos conditions de surcharge on peut fixer le seuil de saturation de l'œuf entier à 7 mg % dans le cas de l'acide pantothénique, à 0,1 mg % avec la niacine.

Sur le plan diététique, la contribution de l'œuf est intéressante comme source d'acide pantothénique, insignifiante comme apport de niacine et cela quel que soit le forçage vitaminique de la mère.

Comme commentaires à ces essais, il est utile de noter :

— qu'au cours de l'incubation l'embryon de poulet synthétise la niacine à partir du tryptophane, alors que le taux d'acide pantothénique demeure constant;

— qu'un régime maternel riche en acide pantothénique, qui augmente la concentration de cette vitamine dans l'œuf, améliore significativement le taux d'éclosabilité et la vigueur des poussins.

BIOLOGIE. — *Observations biologiques chez des Chèvres ayant subi des iso-transplantations de rate.* Note (*) de MM. **André Eyquem** et **Jacques Oudot**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Les transplantations d'organes ont déjà fait l'objet de nombreux travaux. Les études effectuées plus récemment ont tenté de préciser les possibilités des greffes rénales entre animaux d'une même espèce. Si les auto-transplantations de rein, chez le même animal, ont permis d'observer pendant plusieurs années la survie d'animaux opérés (Oudot, 5 ans), dans le cas d'homo-transplantation, on constate, au contraire, en particulier chez le chien, l'apparition d'un syndrome toxique et la dégénérescence du greffon.

Il est logique de supposer que cette « dégénérescence » est la conséquence d'un processus immunologique résultant de l'incompatibilité entre les antigènes tissulaires du receveur et ceux du donneur. Cependant, on n'a jamais pu mettre en évidence l'apparition d'anticorps circulant chez le receveur. Du point de vue immunologique, on a tendance à considérer le chien comme un animal incapable d'élaborer les anticorps de titre élevé sous forme complète. En effet, une iso-immunisation prolongée chez cet animal ne fournit que rarement une iso-agglutinine d'un titre supérieur à 1/250e vis-à-vis de globules rouges en suspension dans de l'eau physiologique.

C'est pourquoi, dans un premier temps, nous avons étudié les possibilités de greffes iso-spécifiques de rein chez la Chèvre, animal susceptible d'élaborer, dans certaines conditions, des anticorps de titre élevé. Au cours de ces expériences (1), nous avons pratiqué un certain nombre de greffes de rate, interventions que nous considérions comme devant nous permettre d'éviter l'apparition de phénomènes toxiques mortels chez le receveur.

Nous avons réalisé ces greffes en choisissant des animaux adultes apparemment sains, dont les groupes sanguins avaient été étudiés du point de vue du système antigénique, mis en évidence à l'aide d'iso-immun-sérums avec P. Millot. Nous reviendrons ultérieurement sur les résultats concernant les greffes rénales et nous croyons utile de signaler que, dès maintenant, dans une série d'animaux, où la rate a été greffée chez un receveur ne présentant pas d'incompatibilité de groupes sanguins avec le donneur, nous avons observé comme dans le cas où il y a incompatibilité, l'apparition de différentes réactions.

La rate étant greffée dans la région cervicale, après anastomoses vasculaires sur la carotide et la jugulaire, on observe, dans les 10 h qui suivent, un gonflement du greffon, gonflement qui diminue légèrement dans les jours qui suivent et réapparaît au septième jour, dans le cas où il n'y a pas

(*) Séance du 15 juillet 1953.

(1) Ces expériences ont été effectuées, en grande partie, à la Station de Physiologie animale de l'Institut national de la Recherche agronomique, dans le service de M. Thibaut, avec la collaboration de MM. Denamur et Martinet.

d'incompatibilité, alors qu'il ne disparaît que pendant 48 h dans le cas contraire.

L'examen immunologique de ces animaux nous a permis, avec P. Millot, d'établir l'apparition, à partir du cinquième jour, d'une réaction directe de Coombs positive, en étudiant l'action sur les globules rouges de l'animal, du sérum de lapin antiglobuline de mouton. Cette réaction devient très fortement positive dans les jours qui suivent et atteint son maximum vers le dixième jour après l'intervention. Dans le sérum de l'animal receveur, on décèle, à l'aide de la réaction indirecte de Coombs, la présence d'un anticorps actif à un faible titre sur les globules rouges du donneur. La ponction de l'organe greffé permet de recueillir, vers le dixième jour, le produit de la nécrose splénique. L'étude, après centrifugation, du surnageant de ce liquide de ponction, a révélé l'existence d'un anticorps de titre très élevé, décelable à l'aide de la réaction indirecte de Coombs. Ces réactions sont obtenues avec du sérum antiglobuline de mouton absorbé non seulement avec les globules rouges normaux de mouton, mais aussi avec des globules rouges traités par un enzyme du type R.D.E., sécrété par *Vibrio choleræ*, de façon à éliminer l'intervention d'agglutinines anti-T hétéro-spécifiques.

L'étude histologique et hématologique de la rate greffée, et dont l'ablation a été réalisée au cinquième jour, nous a permis de reconnaître une densité très importante de cellules soit typiquement plasmocytaires soit pseudo-plasmocytaires soit histocytaires, présentant une basophilie importante et décelables à l'aide de la coloration de Unna-Pappenheim. Ces cellules doivent être considérées comme provenant du greffon, car on ne les retrouve avec une densité aussi importante ni dans la rate abdominale, ni dans la moelle osseuse de l'animal greffé. On observe en même temps une érythrophagocytose très importante, certains éléments particulièrement visibles sur les empreintes d'une section de rate, contenant jusqu'à douze globules rouges. Chez certains animaux, ces phénomènes s'accompagnent de l'apparition d'une anémie à 3 ou 4 millions de globules rouges.

L'ensemble de ces phénomènes peut être attribué à la coexistence de réactions du receveur contre l'organe greffé et de réactions réciproques du greffon contre le receveur. L'application de cette technique d'étude permet, suivant l'expression de R. Dujarric de la Rivière, de considérer sous un angle nouveau, le rôle de la rate en Immunologie.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Purification et caractéristiques physicochimiques de la pénicillinase de* Bacillus cereus. Note de M. **Martin R. Pollock** et Mlle **Anne-Marie Torriani**, présentée par M. Robert Courrier.

La purification de la pénicillinase de *B. cereus* a permis de déterminer son poids moléculaire et son activité moléculaire, et de montrer que le rôle de la pénicilline comme inducteur de la synthèse de cet enzyme est d'ordre catalytique.

La pénicillinase, découverte par Abraham et Chain [1], hydrolyse la pénicilline en acide pénicilloique, biologiquement inactif. En raison de son importance pratique et de son intérêt théorique, la purification de cet enzyme et l'étude de ses caractéristiques ont été tentées, mais les résultats obtenus jusqu'à présent n'étaient pas de nature à justifier des conclusions concernant son poids moléculaire et son activité moléculaire.

Utilisant la souche NRRL 569 de *B. cereus* qui produit et excrète de grandes quantités de pénicillinase après induction par la pénicilline, nous avons réussi à isoler l'enzyme à un état voisin de la pureté, permettant la détermination de ses caractéristiques physicochimiques.

Les déterminations d'activité ont été faites par la méthode manométrique de Henry et Housewright [2] après dilution de la préparation dans une solution de gélatine à 1 %. Une unité de pénicillinase est définie comme la quantité d'enzyme qui hydrolyse 1 μM de pénicilline en 1 h à 30° C et pH 7.

Le milieu de culture (protéose-peptone Difco, 1 %; tampon phosphate de potassium M/10, pH 7,0; Mg^{++}; Fe^{++}; *sans* Ca^{++}) a été choisi comme donnant à la fois de hauts rendements en pénicillinase et peu de gélatinase, ce dernier enzyme étant soupçonné de contribuer à l'« instabilité » de la pénicillinase avant purification.

Sur la foi d'une série d'essais préliminaires, effectués sur de petits échantillons, la technique de préparation suivante fut adoptée. Cinquante litres de milieu ensemencés largement avec une culture en phase exponentielle (culture obtenue à partir d'une suspension de spores) étaient maintenus à 35° avec agitation et aération. La pénicilline (1 U. O./ml) était ajoutée une première fois lorsque la densité bactérienne atteignait 0,06 mg sec par millilitre, et une seconde fois (100 U. O./ml) à la densité de 0,18 mg sec par millilitre. L'incubation était poursuivie pendant 4 h 30 mn, c'est-à-dire jusqu'à ce que la densité bactérienne atteigne 1 mg sec par millilitre. On prélevait alors, avec refroidissement immédiat, et on centrifugeait dans une machine Sharples. Le liquide surnageant contenait alors environ 1000 U. de pénicillinase par millilitre.

On précipitait l'enzyme par addition d'un volume et demi d'acétone. Le précipité obtenu était redissous dans 5 l d'eau. L'addition de 2,5 l d'acétone précipitait des impuretés que l'on éliminait, après quoi on ajoutait encore 2,5 l d'acétone. Le précipité était redissous dans 250 cm³ d'eau et dialysé jusqu'à élimination du PO_4^{---}. L'enzyme était alors reprécipité par le sulfate d'ammoniaque à 0,9 de saturation. A ce stade, le rendement était d'environ 60 % et le facteur de purification, par référence à l'azote du liquide surnageant initial, de plus de 100 fois. L'isolement de la fraction précipitant entre 0,60 et 0,67 de saturation en sulfate d'ammoniaque conduisait encore à un accroissement considérable d'activité spécifique, accompagné toutefois d'une perte de 50 % de l'enzyme restant.

Dans une première préparation, cette dernière fraction avait une activité de $6,7.10^5$ U/mgN. Les solutions concentrées conservées à 0° sont stables. Les solutions diluées en l'absence d'autres protéines perdent très rapidement leur activité.

Les tests du ribose et du désoxyribose étaient négatifs l'analyse

---

(1) *Nature*, **146**, 1940, p. 837.
(2) *J. biol. Chem.*, **167**, 1947, p. 559.

chromatographique des purines et des pyrimidines également, ce qui indiquait que les acides nucléiques constituaient moins de 0,5 % de cette fraction. Le spectre d'absorption dans l'ultraviolet était celui d'une protéine, avec un rapport de 1,27 entre les absorptions à 280 et 260 mμ.

L'analyse microélectrophorétique en tampon phosphate à pH 7,6 montrait un composant principal et une fraction plus petite, correspondant à 10-15 % du total. L'ultracentrifugation effectuée par M. Ogston) a montré que, si la substance n'était pas monodispersée, il n'y avait cependant qu'une seule frontière de sédimentation. L'analyse des diagrammes indiquait qu'un composant principal constituant 87 % du total avait un coefficient de diffusion d'environ $5,2.10^7$ et une constante de sédimentation de 3,17, ce qui correspondrait à un poids moléculaire de 56 000.

En possession de ces résultats, nous avons cherché à purifier plus avant une fraction obtenue comme la précédente. Deux précipitations par l'alcool à 43 % en présence de phosphate M/10, pH 7, nous ont donné une préparation qui contenait environ 25 % de l'activité totale initiale, avec une activité spécifique de $8,7.10^5$ U/mgN. Ceci correspond à un facteur de purification de l'ordre de 1000 fois par rapport à l'azote total du liquide initial, et de 10 fois si l'on ne tient compte que de l'azote protéinique. L'électrophorèse à pH 7,5 ne révélait qu'une seule frontière.

De ces données, on peut conclure que le poids moléculaire de la pénicillinase est de 56 000 et que son activité moléculaire est d'environ $1,3.10^5$ (molécule de substrat hydrolysé par minute par molécule d'enzyme) à 30°. Cette activité considérable n'est dépassée que par celle de la catalase (parmi les enzymes jusqu'à présent connus).

Si maintenant on considère ces résultats en relation avec les données concernant la synthèse de la pénicillinase comme fonction du nombre, de molécules de pénicilline fixées par les cellules ([3]), ([4]), on trouve que dans l'heure qui suit l'addition de la pénicilline à une suspension de *B. cereus*, il y a synthèse d'au moins vingt fois plus de molécules de pénicillinase qu'il n'y a eu de molécules d'inducteur fixées. Le rôle de la pénicilline dans l'induction de la synthèse de la pénicillinase est donc d'ordre catalytique.

Nous avons là, pour la première fois, une vérification expérimentale directe de la conception la plus généralement admise aujourd'hui sur le rôle des inducteurs spécifiques d'enzymes.

([3]) M. R. Pollock et C. J. Perret, *Brit. J. exp. Path.*, 32, 1951, p. 387.

([4]) M. R. Pollock, *Brit. J. exp. Path.*, 33, 1952, p. 587.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Répartition du molybdène injecté au Chien.* Note de M. **André Bru**, M[me] **Yvette Bru**, M. **Fernand Caujolle**, M[lle] **Claude Moscarella** et M. **Georges Roux**, présentée par M. Léon Binet.

La localisation et l'élimination du molybdène, injecté sous forme de molybdate alcalin, a été étudiée chez le Chien au cours d'intoxications expérimentales aiguës [1], [2], [3]. Le radiomolybdène 99 nous a permis de reprendre cette étude avec des doses très faibles de l'ordre de 0,10 à 0,20 g/kg (exprimées en MoO_3). Dans une seconde série d'essais utilisant une solution radioactive sensiblement dépourvue d'entraîneur, que nous devons à MM. Goldschmit et Fischer du C. E. A., nous avons eu recours à des doses traceuses dont la radioactivité était inférieure à 10 mC et dont la quantité de molybdène total ne dépassait pas, exprimée en MoO_3, 10 γ/kg d'animal. Nous étions ainsi placé dans des conditions comparables à celles qui président à la répartition et à la fixation du molybdène oligo-élémentaire, dont la présence habituelle dans les tissus animaux a été révélée par Ter Meulen [4] et D. Bertrand [5].

Technique. — Le molybdène utilisé a été injecté dans la saphène en une administration unique, sous forme de solutions aqueuses de molybdate de sodium ou d'ammonium, isotonisées avec du chlorure de sodium. Les animaux ont été sacrifiés par injection intraveineuse d'éther; les prélèvements d'organes sont effectués immédiatement, chaque échantillon est pesé frais, puis desséché et étalé en une couche mince et homogène sur une lamelle d'aluminium; sa radioactivité est mesurée à l'aide d'un appareillage C. E. A. et d'un tube Tracerlab TGC 2 à paroi de 1,8 mg/cm^2 (limite probable des erreurs, $\pm$ 10 %).

Pour mieux mettre en évidence les localisations préférentielles, nous avons établi pour chaque organe considéré le rapport R entre le poids du molybdène fixé et le poids de molybdène qu'aurait reçu cet organe si la répartition du métal avait été homogène dans toute la masse du sujet. La valeur de R est établie en rapportant, au même instant, la radioactivité de 1 g d'organe frais à la radioactivité de 1 g d'une solution de référence, elle-même obtenue en diluant une quantité de radiomolybdène, équivalente à celle injectée, dans un poids d'eau égal au poids du sujet en expérience.

La comparaison des valeurs de R relatives aux divers organes fait immédiatement apparaître les secteurs de concentration élective du molybdène.

---

(1) Karantassis, *Bull. Sc. pharm.*, 31, 1924, p. 561.
(2) Agnoli, *Arch. int. Pharmacodyn. et Thérap.*, 44, 1933, p. 235.
(3) Caujolle et Roche, *Bull. Acad. Méd.*, 113, 1935, p. 489.
(4) *Rec. Trav. chim. Pays-Bas*, 50, 1930, p. 491 et 51, 1932, p. 549.
(5) *Comptes rendus*, 225, 1942, p. 590; *Bull. Soc. Chim. biol.*, 25, 1943, p. 197.

Résultats expérimentaux. — La première série d'essais, avec entraîneur, a porté sur les chiens 1 à 4; la deuxième série, sans entraîneur, a porté sur les chiens 5 à 8. Les tableaux ci-après donnent les valeurs de R correspondantes.

Valeurs de R.

Chien.	Survie (h).	Sang.	Rein.	Foie.	Poumon.	Muscle.	Cœur.	Os long.	Tissu adipeux.
1.....	2	1,35	15,20	6,63	1,84	0,28	0,89	0,28	0,37
2.....	2	2,80	–	2,40	1,33	0,40	0,76	0,72 à 0,96	1,70
3.....	3	1,65	3,00	7,00	1,20	0,65	1,10	0,64 à 0,65	0,03
4.....	5	0,94	1,40	0,52	0,80	0,19	0,37	0,25 à 0,40	0,05
5.....	18	–	–	12,00	0,49	–	0,29	0	0,255
6.....	22	0,30	6,16	13,00	0,565	0,20	–	–	0
7.....	22	0,13	5,62	13,02	0,685	0,065	–	–	0
8.....	24	–	–	2,30	0,12	0,175	0,26	0,80 à 2,05	0

Chien.	Rate.	Pancréas.	Testicule.	Thyroïde.	Surrénale.	Hypophyse.	Cerveau.	Moelle	
								blanche.	rouge.
1.....	1,05	1,24	0,73	0,61	1,03	0,51	0,04	–	0,23
2.....	1,06	–	1,00	0,95	1,13	1,27	0,163	–	–
3.....	0,96	1,09	–	21,0	1,60	1,15	–	–	2,05
4.....	0,48	0,40	0,50	0,90	0,82	–	0,12	–	0,17
5.....	0,72	3,00	0,47	3,65	2,87	0,73	–	0	–
6.....	0,60	2,40	–	9,85	3,68	0,95	0,18	0,012	0,055
7.....	0,75	2,71	–	5,135	3,55	1,00	0,092	0,027	0,20
8.....	0,37	0,82	0,24	4,5	1,23	0,41	0	0	–

Discussion. — 1° Les organes excréteurs (rein, foie) réalisent une concentration élevée; ces résultats confirment ceux obtenus antérieurement au cours d'intoxications aiguës ([3]), ([6]). Les urines prélevées à l'autopsie des chiens contenaient beaucoup de molybdène (R = 5,60 pour les urines du chien 4). La bile se charge en molybdène d'autant plus que l'urine est elle-même moins riche (R = 2,86 pour la bile vésiculaire du chien 2).

2° Les glandes endocrines, en particulier le pancréas, l'hypophyse et surtout la thyroïde et la surrénale atteignent des taux de fixation élevés, particulièrement au cours des essais réalisés avec des doses traceuses. Il convient de rapprocher ces hautes concentrations thyroïdiennes et surrénaliennes de l'influence exercée sur les fonctions nutritives par les molybdates, et en particulier le molybdate de magnésium ([7]).

3° Le cerveau, la moelle blanche et le tissu adipeux fixent peu ou pas le molybdène.

La séance est levée à 15 h 30 m.

R. C.

([6]) CAUJOLLE, *Bull. Soc. Chim. biol.*, 19, 1937, p. 827.
([7]) CAUJOLLE et TREMOLIÈRES, *Bull. Acad. Méd.*, 135, 1951, p. 17.

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 27 JUILLET 1953.

PRÉSIDENCE DE M. ALBERT CAQUOT.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

ASTRONOMIE. — *Réalisation d'un astrolabe à prisme impersonnel. Étude et résultats.* Note de MM. **André Danjon**, **Jean Texereau** et **Bernard Guinot**.

L'astrolabe à prisme impersonnel dont l'un de nous [1] a donné le principe en 1948 a été réalisé à l'Observatoire de Paris, avec le concours du personnel technique du Laboratoire d'Optique, de l'atelier de mécanique et du Service de l'Heure. Après avoir reçu diverses améliorations de détail suggérées par les résultats des premiers essais, l'instrument a été mis en service régulier au mois de mars dernier.

1. *Détails de construction.* — Le prisme mesure 60 mm d'arête, mais les deux pupilles d'entrée ont seulement 56 mm sur 26 mm. Le diamètre de l'objectif est de 85 mm, sa distance focale de 699,5 mm. Des miroirs en silice fondue aluminiés replient les faisceaux lumineux deux fois sur eux-mêmes, ce qui réduit la longueur de l'instrument, et améliore sa stabilité. Un véhicule, qui comprend un prisme équilatéral, est disposé au delà du plan focal; il renvoie l'image dans un oculaire de grossissement 125 visant vers le bas, à 30° de la verticale.

La platine porte-prisme est mobile autour de trois axes rectangulaires. La commande sur laquelle on agit pour rendre horizontales les arêtes du prisme est fortement démultipliée; elle procure des déplacements d'une douceur et d'une finesse comparables à ceux de la mise au point lente d'un microscope.

Le biréfringent placé au foyer est un prisme de Wollaston en quartz, symétrique, dont l'angle de dédoublement est de 2°30′. Rappelons que ce prisme constitue la partie essentielle du micromètre impersonnel à double image de l'instrument, et que, d'autre part, c'est lui qui assure le

---

(1) A. Danjon, *Comptes-rendus*, 227, 1948, p. 320.

parallélisme des axes des faisceaux émergents, éliminant ainsi les écarts accidentels importants dus aux changements de tirage de l'oculaire ou d'accommodation de l'œil, dont se plaignaient à juste titre les usagers de l'astrolabe classique.

Le wollaston est porté par un chariot de micromètre, mû parallèlement à l'axe optique par une vis dont le pas est de 1,5 mm. Chaque tour de cette vis correspond à une variation de la hauteur du point visé de 9",6 environ, soit, sous la latitude de Paris et dans le premier vertical, à une variation de l'angle horaire de 1 s. Une roue de contacts solidaire de la vis ferme et ouvre à chaque demi-tour le circuit d'un chronographe imprimant Colnel-Belin au 1/1000e de seconde, les fermetures et les ouvertures étant enregistrées les unes comme les autres.

Le bâti de l'instrument, fait de planches d'aluminium assemblées, et dans lequel est pratiqué un logement pour le bain de mercure, repose par l'intermédiaire d'une plate-forme tournante et d'une couronne de billes sur un support robuste en aluminium fondu, auquel on a donné la forme d'une cloche. La plate-forme supporte le bâti par l'intermédiaire de deux bossages définissant un axe de rotation horizontal, et d'une vis, sur laquelle on agit pour amener l'étoile observée au centre du champ.

2. *Mode d'observation.* — L'observation consiste à maintenir les deux images de l'étoile sur une horizontale, tant que dure l'enregistrement, soit sur 10 tours de la vis. Pendant ce temps, elles se déplacent horizontalement dans le champ; on note leur position sur une graduation au début et à la fin de l'enregistrement, ce qui permet de réduire l'observation au centre du champ. Les images utilisées sont fournies par celles des pupilles que l'on voit superposées à travers le wollaston, les deux autres étant éliminées par des écrans disposés dans le plan de l'image réelle de l'objectif donnée par le véhicule. En raison de la faible ouverture de l'instrument et des pertes de lumière par double réfraction, absorption et réflexion, les étoiles de magnitude supérieure à 5,3 ne sont pas utilement observables.

Comme il faut distinguer nettement les deux images, on se garde bien de les superposer, mais on les juxtapose sur une même horizontale. On les maintient dans cette position en donnant au wollaston une vitesse de translation convenable et en se laissant guider en direction par deux fils lumineux tendus en travers du champ de part et d'autre de la double image. L'observation est donc analogue à celle de l'angle de position d'une étoile double, à cela près que, dans le cas présent, c'est sur la direction du couple que l'on agit, pour la rendre parallèle à celle des fils. Suivant l'éclat de l'étoile, on place ses images à une distance de 5 à 20", l'image réfléchie par le bain de mercure étant, par exemple, toujours à la droite de l'autre. Une erreur angulaire de 1° correspondrait à une erreur de pointé de 0",05 à 0",17 sur la distance zénithale.

3. *Entraînement automatique et rappel.* — Pour 5 750 Å, l'image de diffraction limitée à l'isophote 1/10 est un ovale dont l'axe vertical mesure 6″,7 et l'axe horizontal 3″,1. En établissant le projet de l'instrument, on avait admis un écart moyen des pointés de l'ordre de 1/20ᵉ du diamètre vertical, soit 0″,34. En fait, l'écart quadratique d'un passage est le plus souvent inférieur à 0″,3; il tombe à 0″,25 et même à 0″,20 lorsque les images se montrent bien stables.

Pour bénéficier pleinement de cet avantage, il a fallu perfectionner le mode d'entraînement automatique du micromètre, ainsi que le système différentiel grâce auquel la double image peut être maintenue horizontale. L'entraînement est assuré par un moteur synchrone alimenté par un générateur hétérodyne de fréquence réglable, et par un variateur de vitesse qui transmet automatiquement à la vis une vitesse angulaire proportionnelle, à moins de 1 % près, au sinus de l'azimut. Le dispositif de rappel est d'une construction particulièrement soignée; on ne saurait trop insister sur l'importance de ces détails.

4. *Réduction des observations.* — On a cherché à rendre aussi expéditif que possible le calcul des droites de hauteur et celui de la solution finale par la méthode des moindres carrés. On a soin d'observer le même nombre d'étoiles, de 4 à 6, dans chacun des quadrants azimutaux, afin d'assurer une symétrie autour du point Ω cherché. D'autre part, on calcule, pour chaque année, une éphéméride donnant, pour le point estimé O, le temps sidéral du passage de toutes les fondamentales, de dix en dix jours, ainsi que les facteurs des termes à courte période de la nutation. Les droites de hauteur étant tracées par rapport à O, on place aisément sur le graphique un point ω, approché de Ω à moins de 0″,1 près, et l'on fait une itération à partir de ω en appliquant la méthode des moindres carrés aux éléments relatifs à ce point. La forme des équations se prête à un calcul complet très rapide des coordonnées de Ω, de la distance zénithale apparente d'observation (ou de l'angle du prisme) et des erreurs quadratiques correspondantes. Entre le moment où le calculateur reçoit la bande du chronographe et celui où il obtient le résultat définitif, il s'écoule tout au plus 3 h pour 20 étoiles.

5. *Résultats.* — Les valeurs ci-dessous se rapportent aux 24 séries d'observations faites au cours des mois d'avril et mai 1953. La distance zénithale apparente d'observation s'est montrée constante à moins de 0″,15 près, ce qui établit l'efficacité du nouveau dispositif. Les variations beaucoup plus importantes constatées avec les astrolabes ordinaires ne sont donc pas réelles; ce sont des effets d'origine instrumentale.

Le caractère impersonnel des observations semble également démontré, le faible écart systématique des déterminations de temps faites par deux d'entre nous n'étant pas significatif : D — G = 0ˢ,003.

Ainsi qu'on l'a dit plus haut, l'écart quadratique moyen d'un passage, dans une série de 16 passages au moins, peut s'abaisser à 0",20 dans de très bonnes conditions atmosphériques. L'erreur probable d'une position tirée du F. K. 3 est voisine de 0",1 pour chacune des coordonnées. Les erreurs d'observation proprement dites, et les erreurs du catalogue qui s'y ajoutent pour donner les résidus calculés, n'ont donc pas des ordres de grandeur très différents. On espère réduire encore les premières, en accroissant la durée de l'observation d'un passage, limitée actuellement à une dizaine de secondes dans le premier vertical.

L'erreur quadratique moyenne d'une détermination a été, en moyenne, de 0s,0095 pour le temps et de 0",14 pour la latitude, ces valeurs caractérisant la précision intrinsèque d'une série. Mais le résidu quadratique moyen d'une série par rapport à la correction de pendule demi-définitive fournie par le Bureau International de l'Heure (déduction faite d'un écart systématique de 0s,0024) a été de 0s,0077 seulement pour les mêmes, soirées. A l'inverse de ce que l'on constate souvent avec les instruments des passages usuels, la précision extrinsèque des déterminations faites à l'astrolabe impersonnel n'est pas inférieure à leur précision intrinsèque, au contraire.

MÉTROLOGIE. — *Au sujet du changement envisagé dans la définition du Mètre.* Note de M. **Albert Pérard**.

Comparaison de l'étalon naturel actuellement proposé pour la définition du mètre, une onde lumineuse, avec l'étalon à traits en platine irradié. Avantages respectifs de ces deux étalons dans les qualités essentiellement exigibles.

Pressé de divers côtés, spécialement par les spectroscopistes, le Comité international des Poids et Mesures, dans sa session de 1952, a institué un « Comité consultatif pour la définition du Mètre », avec l'espoir que celui-ci aboutirait à une conclusion assez rapide pour permettre à la Conférence générale qui doit se tenir en 1954, de prendre une décision formelle en cette grave matière.

La question n'est pas nouvelle. Dès 1889, Sir David Gill déclarait déjà (comme on fait aujourd'hui) que le moment était venu de s'occuper de l' « étalon naturel qui était l'idéal de Clerk Maxwell, savoir de la longueur d'onde de la vapeur du sodium ou de la longueur d'onde des rayons de la réfrangibilité de la raie D ». Heureusement, cette idée, trop en avance sur les possibilités de l'époque, n'a pas été immédiatement suivie.

J'avais moi-même, en 1927, discuté cette question dans un Rapport incorporé au livre du Cinquantenaire du Bureau international des Poids

et Mesures, Rapport intitulé : *Les idées actuelles sur la définition de l'Unité de Longueur* (1).

J'y avais discuté avec quelques détails les avantages respectifs de chacun des trois types d'étalon, qui paraissaient possibles pour la définition : la règle à traits existante en platine iridié, un étalon à bouts en substance cristallisée, une longueur d'onde lumineuse. Ma conclusion d'alors avait été qu'il convenait de maintenir la règle de platine.

De cette époque déjà lointaine, certaines déductions sont encore pleinement valables, et je n'y reviendrai pas, priant le lecteur de se reporter à cet exposé de 1927, où il trouvera relatés les résultats d'expériences qui doivent intervenir encore aujourd'hui dans les discussions sur cette question. Sur d'autres points par contre les idées et les techniques ont profondément évolué. D'ailleurs, personne ne paraissant plus vouloir prendre en considération la définition par la substance cristallisée en forme de longueur à bouts, le débat se réduit à peu près à l'alternative : soit un étalon matériel, la règle à traits actuelle ou une règle très semblable, soit une longueur d'onde lumineuse.

Comparons donc ces deux sortes d'étalon au point de vue des trois qualités essentielles à exiger d'un étalon : la *permanence,* la *précision* la *facilité de production et d'utilisation.*

Au point de vue de la *permanence,* malgré toutes les garanties, signalées antérieurement, en faveur de la stabilité de la règle de platine iridié, il apparaît évident qu'une grandeur émanant d'un phénomène physique, comme une longueur d'onde lumineuse, produite et observée dans des conditions déterminées, offre cette qualité à un degré inégalable. C'est toutefois sous la réserve très stricte qu'aucune des circonstances susceptibles de l'influencer ne devra être passée sous silence, même si l'on pense que cette influence ne peut atteindre un ordre de grandeur voisin de la précision actuellement requise; c'est là une question de principe à observer et une garantie nécessaire pour l'avenir.

J'énumère les conditions déjà bien connues de permanence; pour la lampe : type, forme, position, région à utiliser, température intérieure, pression, âge de fonctionnement; pour le mode d'excitation : intensité du courant, fréquence, champ électrique, peut-être champ magnétique.

Passons à la *précision.* On sait que la précision que l'on peut attendre du Mètre actuel à traits est de l'ordre de 1 à 2.10^{-7}. Les expériences récentes de la Société Genevoise d'Instruments de Physique, où les pointés des traits sont exécutés par une cellule photoélectrique, et faisant intervenir simultanément plusieurs traits par leur moyenne, démontrent que

(1) *La Création du Bureau international des Poids et Mesures et son œuvre*, Gauthier-Villars, 1927, p. 259-292.

les étalons à traits n'ont pas encore donné leur ultime précision, qui semble maintenant pouvoir dépasser un peu celle de 1.10^{-7}.

Pour les longueurs d'onde, c'est dans ce chapitre de la précision qu'il convient d'abord de célébrer l'inestimable progrès que constitue la séparation des isotopes, ainsi que l'a montré le physicien américain Meggers. Avec un isotope isolé, en même temps que la longueur d'onde garde une valeur bien définie, la raie dépouillée de satellites s'affine, et les interférences conservent, à différence de marche croissante, un contraste élevé; c'est ainsi que les interférences des raies les plus fines restent observables à des différences de marche qui atteignent le demi-mètre, et permettent de considérer que la précision de quelques 10^{-8} pour un tel étalon de longueur n'est pas surfaite. C'est la concordance qu'obtiennent entre eux divers expérimentateurs travaillant avec des méthodes non identiques à des comparaisons de longueurs d'onde.

J'ai indiqué (2), le premier je crois bien, comment la présence de satellites, si faibles soient-ils, dans une raie avait une répercussion sur la variabilité de la longueur d'onde résultante. Le progrès de l'isotope unique est spécialement frappant dans les raies les plus complexes, comme la raie verte du mercure; il saute aux yeux dans les graphiques qui enregistrent les écarts des excédents fractionnaires observés des ordres d'interférence par rapport aux excédents calculés proportionnellement en fonction des différences de marche (3). Si l'isotope isolé est de masse paire, de nombre atomique pair, et sauf présence d'impuretés, la complexité n'est plus guère à craindre. Mais, de la même façon, quoique à un degré infiniment moindre, la plus petite dissymétrie de la raie dans l'étendue du spectre suffirait à introduire une variation de la longueur d'onde avec la différence de marche; et personnellement, dans mes comparaisons de longueur d'onde, il m'est arrivé de soupçonner à grande différence de marche, une légère courbure différentielle de certains graphiques. Ce serait là un point fort grave; et, à ma connaissance, nous manquons d'expériences formellement concluantes pour répondre à cette question : la longueur d'onde reste-t-elle rigoureusement identique entre les petites et les très grandes différences de marche ?

Cependant cette précision de quelques 10^{-8} que l'on obtient dans les comparaisons de longueurs d'onde n'est pas vraiment ce que l'on doit appeler la précision de la définition de l'unité de longueur par une onde lumineuse; ce qu'il faut considérer, c'est la précision des grandeurs matérielles à mesurer avec elle. Or ce serait une erreur de penser, comme on le fait parfois, que les mesures par les interférences sont pratiquement

---

(2) *Rev. d'Optique*, 7, 1928, p. 1.

(3) *Voir* Pérard et Terrien, *J. Phys. Rad.*, 11, 1950, p. 250, *fig.* 1.

affranchies de toute erreur d'exécution, systématique ou accidentelle. Ces erreurs sont petites, mais elles existent. J'en ai détaillé un certain nombre dans mon Rapport de 1927 (p. 23); il y en a sans doute encore d'autres. Il est fort possible qu'une grande partie des écarts apparus dans les différentes déterminations absolues des longueurs d'onde en fonction du Mètre à traits leur soit imputable.

Pour en terminer avec ce chapitre de la précision que pourrait fournir la longueur d'onde d'une raie, il suffira de remarquer qu'il n'y a plus guère aujourd'hui à se préoccuper des conditions du milieu propagateur; car la puissance actuelle des pompes permet de réaliser un excellent vide dans tous les grands volumes des interféromètres et les physiciens paraissent d'accord sur cette condition, qui serait impérative pour la haute précision dans la définition scientifique de l'Unité; car le maintien d'un indice fixe connu dans le milieu serait une exigence bien délicate à satisfaire. Il n'en reste pas moins qu'un accord devra être établi au sujet de l'indice de l'air normal, pour passer de la valeur 643,846 96 mμ de la longueur d'onde admise pour le rouge du cadmium à la longueur dans le vide [4]. Il ne faut pas se dissimuler d'ailleurs les inconvénients de cette condition; l'usage courant en interférométrie est, et restera, de faire les mesures dans l'air ambiant; l'étalon pratique sera encore une longueur d'onde dans l'air. N'y a-t-il pas alors lieu de redouter une certaine dissidence de l'étalon industriel par rapport à l'étalon scientifique, quelque chose d'analogue à la dissidence actuelle de l'étalon métrique des industriels, ajusté à 20°, par rapport à l'étalon des métrologistes ajusté à 0° ?

PHYSIQUE MOLÉCULAIRE. — *Les couches de transition, dans les lames très minces polymoléculaires, entre les zones cristallines et les zones monomoléculaires.* Note (*) de M. **Henri Devaux**.

Les solutions de sulfate de cuivre, et probablement celles de tous les sels, présentent une singularité spéciale. Elles ne s'étendent jamais complètement sur le mercure [1]. Une gouttelette, même très petite, d'une quelconque de ces solutions, s'étend brusquement, mais son extension

---

[4] J'ai proposé autrefois pour l'indice de l'air, la formule suivante :

$$(N-1)\,10^6 = (288{,}07 + 1{,}479\,\lambda^{-2} + 0{,}0316\,\lambda^{-4})\,\frac{1}{760}\,\frac{1}{1+0{,}003\,7160}$$

qui, pour $h = 760$ et $\theta = 15°$ C, donne au rouge du cadmium dans le vide la longueur d'onde :

$$0{,}644\,024\,93\ \mu.$$

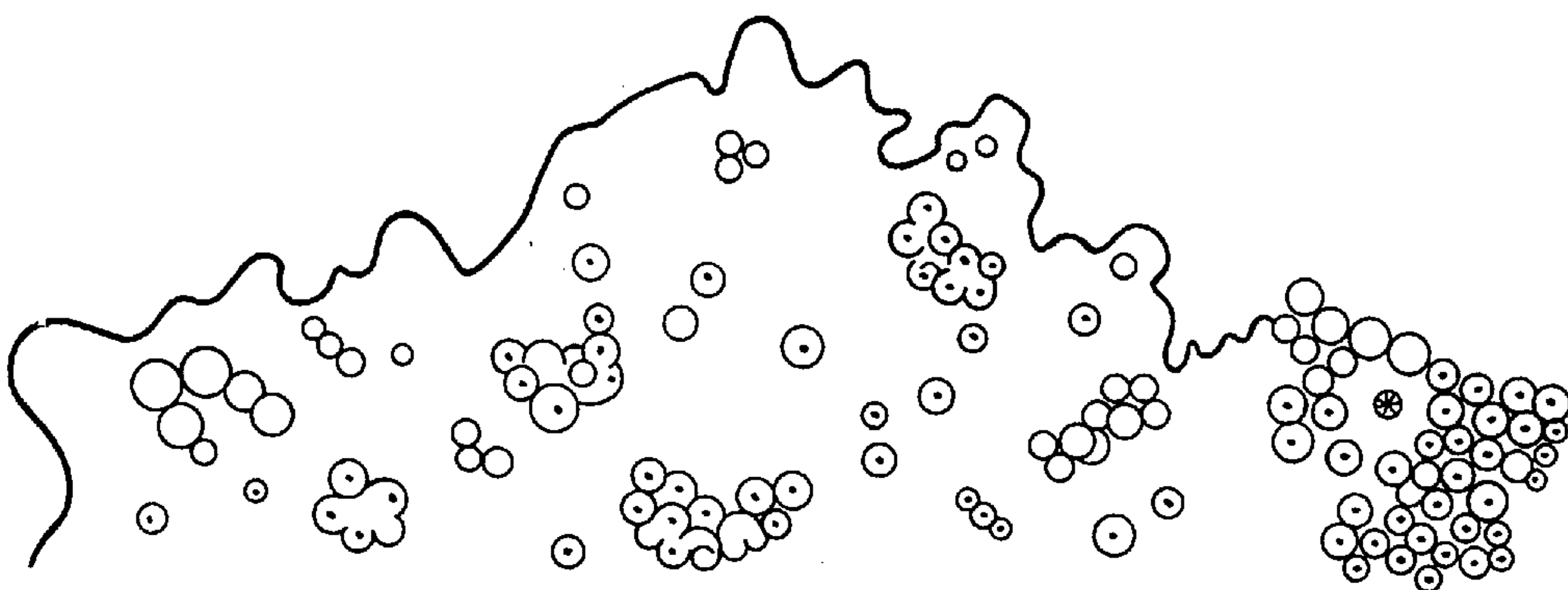
(*) Séance du 15 juillet 1953.

[1] *Comptes rendus*, **219**, 1944, p. 565 et **220**, 1945, 638.

s'arrête bien avant qu'elle ait envahi la totalité de la surface libre du mercure. La périphérie du cercle ainsi produit est toujours monomoléculaire mais au dedans il subsiste des épaisseurs plurimoléculaires de plus en plus épaisses et dont les parties voisines du centre arrivent même à cristalliser. Il existe donc, entre la zone cristallisée qui est au centre et la couronne monomoléculaire périphérique, une *zone polymoléculaire* dont l'aspect et l'évolution sont tout à fait distincts des deux autres et qui mérite une étude spéciale.

1. Caractères généraux. — Cette zone polymoléculaire non cristallisable se présente au début, presque toujours, à l'état fluide. Elle conserve cet état si le temps est très humide et si on laisse l'ensemble du voile en libre extension. Mais si on resserre progressivement la surface générale, il apparaît bientôt des phénomènes de rigidification localisée et, à la fin, une rigidification totale de l'ensemble.

Étudiées sur le sulfate de cuivre, ces modifications provoquées du voile salin polymoléculaire présentent deux phases bien distinctes que nous appellerons pour le moment : phase hémicristalline et phase vitreuse.



Lame de sulfate de cuivre sur le mercure. Décalque de la région polymoléculaire montrant le bord ondulé de la zone rigidifiée et de la zone fluide. Dans la zone rigidifiée, les disques sont représentés uniquement par leur contour. Les uns avec un point central d'où s'irradiaient les cristaux, les autres sans point parce que dépourvus de cristaux. En haut, à droite, un disque cristallin se trouvait entouré à distance par des disques non cristallins.

a. Phase hémicristalline. — C'est la première qui se manifeste, du moins habituellement, et cela au contact de la zone cristalline. Pour une lame de sulfate de cuivre présentant, en son centre, une mosaïque cristalline n'ayant que 2 à 3 cm^2, on voit apparaître des cercles ayant un diamètre à peu près semblable à celui des cercles cristallisés mais ne présentant absolument aucune aiguille, aucune structure irradiée.

Les plus périphériques sont à l'état flottant, étant environnés des parties polymoléculaires encore fluides, mais ils sont nettement rigides comme les houppes cristallines voisines. Ils arrivent à se souder les uns

aux autres et avec les disques cristallins. Ils forment bientôt une île flottante, constituée par une mosaïque de disques cristallins et de disques amorphes. Au moyen de gouttelettes suffisamment petites, il est facile d'avoir une île semblable constituée uniquement par des disques non cristallins, entourés encore par un voile polymoléculaire fluide et au delà par la zone monomoléculaire continue.

b. *Phase vitreuse.* — En continuant à rétrécir la surface générale, on assiste à un phénomène remarquable, une sorte de coagulation ou de vitrification de la lame polymoléculaire, c'est-à-dire une rigidification qui immobilise tous les disques en donnant un voile d'apparence moirée, pas tout à fait plan, parsemé de disques cristallins ou non. Cette rigidification n'atteint pas, du reste, au début, la totalité de la largeur de la zone polymoléculaire fluide. Elle est localisée dans les régions les plus épaisses, les plus voisines du centre, et s'arrête brusquement vers la périphérie. Je l'ai vue se produire parfois sans qu'il ait été effectué aucun rétrécissement. J'ai pu le vérifier en saupoudrant le voile avec du talc et en soufflant sur la poussière ainsi répandue. Celle-ci se montre immobilisée sur la lame rigidifiée et vient tourbillonner le long des bords de cette lame.

Si l'on continue à rétrécir la surface générale, on voit apparaître, par lambeaux, des portions nouvelles de régions gélifiées et même des îlots pouvant atteindre plusieurs centimètres de diamètre et qui flottent, emportés par le souffle, sur le reste du voile resté liquide. Mais, à la fin, le voile polymoléculaire se montre tout entier rigidifié et vient buter contre le voile monomoléculaire, lequel s'est rigidifié en même temps.

Malgré cette jonction, les deux régions restent parfaitement distinctes, surtout si l'on continue à rétrécir, car la nappe polymoléculaire vitrifiée prend de gros plis et surtout fait apparaître subitement un éclat que j'ai désigné par le terme de *brillance*, et que présente alors encore plus fortement la nappe dans les régions cristallines, tandis que la région monomoléculaire ne montre que des plissements très fins avec absence complète de toute brillance.

2. Interprétation. — *a.* La naissance très localisée des disques non cristallisés et leurs dimensions m'ont tout d'abord fait penser que c'étaient des productions analogues aux taches noires des lames de savon ou d'huile. J'ai donc essayé de produire ces disques par des grains de poussière : talc, sable, etc., mais j'ai constaté aussitôt que ces grains de matière inerte n'avaient aucune influence génératrice, tandis qu'entre eux de nouveaux disques apparaissent spontanément, tout à fait à la manière des disques cristallins. Ce sont donc des germes cristallins qui seuls président à la naissance de tous les disques, même de ceux dont l'apparence n'est pas cristalline. Ceux-ci ne devraient leur aspect amorphe qu'à un défaut d'épais-

seur ou plutôt ce seraient des cristaux développés seulement en surface et que l'on peut qualifier de cristaux à deux dimensions caractérisant une phase hémicristalline.

Une jolie preuve de cette interprétation se manifeste quand on rétrécit la surface générale pendant qu'apparaissent des disques amorphes. On voit la périphérie de ces disques devenir plus épaisse et bientôt beaucoup d'entre eux se montrent hérissés de pointes cristallines, de sorte que le disque qui était non cristallin dans son centre est devenu cristallin dans sa périphérie.

b. Les causes de la vitrification ou gélification en nappes non localisées sont plus difficiles à définir. La périphérie de ces nappes présente des ondulations qui porteraient à penser à des îlots de disques fusionnés. En fait, puisque ces nappes arrivent, quand elles sont fortement comprimées, à présenter la réaction de brillance, il semble bien qu'on ne peut leur refuser la constitution cristalline. Mais cette brillance n'apparaît que tardivement et il est probable que la solidification est due aussi au simple jointement des molécules, comme c'est le cas pour les lames monomoléculaires.

Autrement dit, les lames polymoléculaires, dans leurs régions les plus minces, réaliseraient un mélange de l'état amorphe et de l'état cristallin. Des expériences positives m'ont montré, du reste, que l'on peut artificiellement modifier ce mélange par des actions mécaniques. Mais le rôle générateur des germes cristallins, certain dans la naissance des disques de la première phase, est incertain ou simplement masqué dans la deuxième phase.

3. Épaisseur limite. — *a.* Les réflexions précédentes amènent à penser qu'une certaine parenté constitutive doit exister entre les régions les plus minces des lames polymoléculaires et les lames qui les entourent. Le simple raisonnement conduit aussi à cette conclusion puisque l'on voit clairement, comme nous le disions au début, que les lames salines possèdent des épaisseurs étagées. Elles sont polymoléculaires à leur centre et monomoléculaires à leur périphérie. J'ai toutefois pensé qu'il serait intéressant d'essayer de mesurer l'épaisseur des régions polymoléculaires les plus minces.

b. Je n'ai pu faire que trop peu d'essais à ce sujet et j'ai opéré de la manière suivante :

A la périphérie d'une région polymoléculaire bien visible, un petit rectangle de surface du voile a été isolé, puis agrandi jusqu'à extension maxima, de manière à dissocier tous les couplements moléculaires. Rétrécie ensuite à l'état jointif, la surface de ce petit exemplaire de lame devenue monomoléculaire a été mesurée. J'ai constaté ainsi que, dans ses régions

les plus minces, un voile polymoléculaire bien caractérisé possédait une épaisseur de deux diamètres moléculaires, ce qui concorde tout à fait avec ce que nous avions prévu.

GÉNÉTIQUE. — *Sur la fixation rapide du* Ricinus communis *L.* var. pseudoandrogyna *f.* G. Allardi, *Blar. et Rohlfs* ([1]). Note de M. **Louis Blaringhem** et Mme **Lily Rohlfs**.

La vérification constante du caractère *pédicelle basal et pédoncule floral* des fleurs à tendance ou à fruits hermaphrodites découvert par Mme Lily Rohlfs nous autorise à donner un qualificatif jordanien à l'ensemble de la descendance isolée et suivie à Angers (Maine-et-Loire), descendance d'une seule plante naine, hybride aberrant observé en 1940 à la Station Berthelot de Meudon (Seine-et-Oise).

Parmi les Euphorbiacées et avec 3 000 espèces linnéennes, l'espèce *Ricinus communis* est placée en sous-famille par la réunion des sexes sur la même inflorescence. Le domaine originel de *Ricinus communis* L. est l'Inde et Uphof J. C. Th. ([2]), dans une classification des genres d'après l'Index de Kew (1910) en distingue, sous la famille restreinte CXXXIII *i Acalypheæ* de Reichenbach, 55 genres avec 1104 espèces, réparties dans le monde tempéré et tropical non dans les régions arctiques. Les genres *Dalechampsia* des zones chaudes (70 espèces), *Pera Mutis* d'Amérique tropicale (20 espèces), *Plukenetia* d'Amérique chaude, Afrique et Asie avec 12 espèces, font contraste avec les deux genres *Polydragma* Hooker des Indes orientales (une espèce) et *Lasiococca* (une espèce) de Hooker fils, localisée dans l'Himalaya.

Ricinus est monotype comme ces derniers et de nombreuses formes ornementales par le feuillage et la vigueur sont rapportées sans hésitation à *Ricinus communis* L. le plus souvent arbres ou arbustes vivaces; ils ont fait supposer une origine d'Afrique tropicale, naturalisés en zone méditerranéenne dès avant 1550. Andrews H. C. (1799) l'appelle *R. armatus* pour la présence de pointes acérées sur les valves des fruits; J. P. Vaucher ([3]) affirme « j'ai vu à Nice, près du port, un *Ricin* qui avait la forme d'un petit arbre qui supportait très bien l'hiver de ce climat ».

Néanmoins, en Europe et aux environs de Paris, les formes décrites sont annuelles et toujours monoïques : fleurs femelles en cymes serrées, occupant l'extrémité, les mâles étant dispersées à la base par cymes échelonnées et écartées au cours de la fécondation des fleurs. En fait, la séparation des sexes dans les enveloppes qu'on nomme calicinales n'est pas constante dans la forme *R. c.* L. *var. pseudoandrogyna* f. *G. Allardi* dont il va être question.

([1]) *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 770 (les figures de Note en lettres grasses).

([2]) *Die Pflanzengattungen*, Leipzig, 1910, p. 118.

([3]) *Histoire physiologique des plantes d'Europe*, Paris, 4, p. 102.

L'étude parallèle de six variétés de *R. communis* horticoles fut entreprise à la Station Berthelot, en mai 1940 et y fut poursuivie jusqu'en 1944. Une plante naine mais vigoureuse et donnant 11 fruits bien formés sur l'unique grappe terminale montra, tardivement et à la base de l'inflorescence, un bouton (*fig. a*) qui, à peine ouvert, laissait apparaître quelques courtes pointes roses. Examinés à la loupe, au laboratoire, ces organes furent identifiés avec les stigmates des très jeunes fleurs femelles. Des 30 graines récoltées bien mûres, 5 furent mises à l'épreuve à Locon (Pas-de-Calais) sans succès, 15 à l'Arboretum G. Allard, à Angers (Maine-et-Loire) où elles furent suivies ainsi que leur descendance, par M. Louis Chevet, plus tard par Mme Lily Rohlfs. L'anomalie accentuée sur plusieurs lignées conservées provoqua un incident et nous ont décidé à publier ([1]) les résultats en octobre 1951.

Les soins pris depuis deux ans pour l'isolement et la surveillance des cultures d'Angers nous a confirmé dès 1951 la stabilisation du caractère, tout à fait fixé. 239 plantes suivies pour cette particularité ont présenté à différents étages des grappes premières et secondes portant quelques fleurs nettement hermaphrodites et nous avons pu récolter (1, *fig. b*) quelques fruits dès cette même année, fruits sains bien conformés, à graines pleines. En 1952, dans la culture de ces graines d'origine ⚥ et en d'autres stations, des graines de fruits des mêmes plantes, la transmission des caractères fut complète, sauf pour quelques individus à premières grappes strictement ♀ qui ont porté des fleurs ⚥ dans les deux cas.

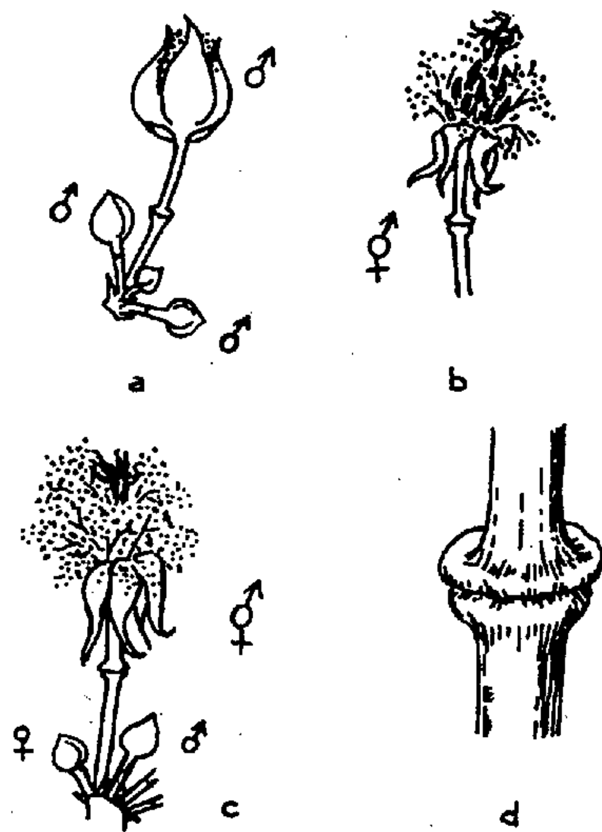
L'analyse plutôt délicate de cette transmission héréditaire est due à une *remarque importante* faite par Mme Lily Rohlfs sur les pédicelles et pédoncules des fleurs jeunes et adultes.

Les fleurs mâles sont portées par *pédicelles et pédoncules* qui se désarticulent promptement dès l'épanouissement des étamines nombreuses, saillantes et ramifiées, chaque branche portant des anthères biloculaires. Les fleurs femelles adossées à l'axe des grappes sont plus grêles, à périgone tripartite et à pièces étroites, triangulaires entourant une jeune capsule déjà hérissée de ses tubercules, tous garnis d'une pointe bifide, dans la forme *G. Allardi*.

Précisément, pour cette forme, Mme Lily Rohlfs a découvert une altération des pédicelles toujours en rapport avec la présence d'étamines et de carpelles, ceux-ci pouvant être avortés à l'état d'écaille sans ovules. Le bourrelet (1, *fig.* **b**) dessiné en deux traits, existe double dès les très jeunes fleurs hermaphrodites en avenir.

Pour les fleurs mâles, l'allongement des pédicelles comme ceux des pédoncules est brusque, en moins de deux jours lorsque les anthères sont bien dégagées et visibles indépendantes dans le jeune bouton ouvert par la pression. Au cours de l'allongement, les anneaux en saillie couvrent une striction circulaire qui entraîne la chute, après la projection du pollen. La figure *a* ci-contre montre le double bourrelet né d'une courte ramification de la grappe en cours

d'allongement, quelques bractées à l'aisselle desquelles se succèdent de jeunes boutons mâles qui se comportent comme pour toutes les plantes *Ricinus communis* du commerce.



En *a*, fleurs mâles d'âges différents qui se succèdent sur la même cyme; en *b*, fleur hermaphrodite fécondée avec tubercules à pointes biciliées de la forme *G. Allardi*; en *c*, même stade pour une fleur hermaphrodite qui sera caduque; en *d*, $\times 2$, la coalescence et le développement des bourrelets qui consolident le fruit parfait d'une fleur hermaphrodite.

Par contre, les fleurs qui donneront des fruits (1, *fig.* **b**), étalent, après l'épaississement notable du pédicelle nourricier, un bourrelet qu'épouse le pédoncule floral exagéré pour couvrir intimement son support (*fig. c*). Lorsque le fruit hermaphrodite approche de la maturité, ayant atteint le volume définitif avec graines molles en croissance, les bourrelets charnus et lobés montrent (*fig. d*), la coalescence solide qui n'existe pas pour les vraies fleurs femelles, car les fruits normaux sont insérés directement sur l'axe de la grappe, ou sur une ramification de celle-ci.

L'examen anatomique en cours des multiplications cellulaires dans le développement des pédoncules des fleurs mâles et des fleurs hermaphrodites fertiles, trahit, dès le premier examen, des différences qui ne sont pas dues uniquement à la vascularisation de ces organes, puisqu'elles précèdent et préparent la chute des mâles et l'irrigation des hermaphrodites, même précocement caduques.

M. **Gaston Julia** fait hommage à l'Académie du Tome VI des *Œuvres de Henri Poincaré*, publié sous les auspices de l'Académie par la Section de Géométrie, avec la collaboration de René Garnier et Jean Leray.

M. **Jules Rouch** adresse en hommage à l'Académie un exemplaire du *Bulletin trimestriel* n° 27 des *Amis du Musée Océanographique de Monaco* dans lequel

sont publiés divers documents inédits relatifs à l'élection à l'Académie du Prince **Albert I**er **de Monaco**.

M. **Aimé Coutagne** adresse en hommage à l'Académie le Tome I : *Étude des facteurs conditionnels du débit,* de son Ouvrage polycopié intitulé : *Hydrométéorologie des Bassins de Haute Montagne,* en deux volumes.

M. **Ernst Gäumann** adresse en hommage à l'Académie deux Mémoires : 1° *Über Fusarinsäure, ein zweites Welketoxin des* Fusarium lycopersici *Sacc,* en collaboration avec Mme Stephi Naef-Roth et M. Hans Kobel; 2° *Über einen mutmasslichen Desensibilisierungseffekt bei einem Welketoxin,* en collaboration avec Mme Stephi Naef-Roth.

CORRESPONDANCE.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° *Travaux de l'Association internationale de Géodésie.* Tome 17, publié par Pierre Tardi. *Rapports généraux établis à l'occasion de la neuvième Assemblée générale, Bruxelles,* 20-31 *août* 1951.

2° Swedish national Committee for Geodesy and Geophysics. *Swedish polar year expedition Sveagruvan, Spitzbergen,* 1932-1933. *General introduction. Terrestrial Magnetism.*

3° Institut des Parcs nationaux du Congo Belge. *Exploration du Parc national Albert. Mission* G. F. de Witte (1933-1935). Fasc. 79.

4° Id. *Exploration du Parc national de l'Upemba. Mission* G. F. de Witte, *en collaboration avec* W. Adam, A. Janssens, L. van Méel et R. Verheyen (1946-1949). Fasc. 6 et 16.

5° *Revista del Museo municipal de ciencias naturales y tradicional de mar del Plata* (Argentine). Vol. I, n° 1.

ASTRONOMIE STELLAIRE. — *Sur les propriétés cinématiques des étoiles naines de type* M *à raies d'émission.* Note de M. **Jean Delhaye**, présentée par M. André Danjon.

L'objet de la présente Note est de signaler certaines particularités dans les propriétés cinématiques des étoiles *dMe,* notamment dans la distribution des composantes de leurs vitesses perpendiculaires au plan galactique.

Le matériel étudié est constitué par des étoiles proches. Il a été remis à jour

au moyen des données récemment publiées par P. van de Kamp ([1]) pour les étoiles plus proches que 5 parsecs. On y a ajouté deux étoiles un peu plus éloignées extraites de la liste de G. P. Kuiper jusqu'à 10 parsecs ([2]), et une, extraite de celle de P. Couderc ([3]).

N°(*).	*u* (km/s).	*v* (km/s).	*w* (km/s).	N° (km/s).	*u* (km/s).	*v* (km/s).	*w* (km/s).	N° (km/s).	*u* (km/s).	*v* (km/s).	*w* (km/s).
				Naines M *à raies d'émission.*							
Ka **4**...	−48	−23	−18	Ka **17**...	−48	+18	−3	Ka **41**....	+18	−9	−1
Ka **5**...	−44	+7	−19	Ka **24**...	−24	−17	+4	Ku **215**...	−4	−6	−10
Ka **8**...	−5	+4	−8	Ka **27**...	−39	+8	−5	Ku **217**...	−1	−8	−14
Ka **9**...	−14	−83	+2	Ka **31**...	−15	+2	+2	C **112**....	−17	+2	−4
				$\bar{w} = -6$ km/s,		$\overline{\lvert w-\bar{w}\rvert} = 6$ km/s.					
				Naines M *normales.*							
Ka **3**...	−113	+80	+24	Ka **19**...	−95	+44	−55	Ka **29**....	−123	−42	−34
Ka **6**...	+7	−69	−77	Ka **20**...	−30	−63	−16	Ka **34**....	+17	−30	−1
Ka **11**...	+13	−13	−18	Ka **21**...	+40	−49	+25	Ka **35**....	−17	−7	−21
Ka **13**...	−57	+36	+42	Ka **22**...	−137	−255	−46	Ka **36**....	+46	−31	−3
Ka **16**...	−25	+4	+28	Ka **25**...	−15	−13	−19	Ka **42**....	+26	−87	−80
				$\bar{w} = -17$ km/s,		$\overline{\lvert w-\bar{w}\rvert} = 29$ km/s.					
				Étoiles multiples M + Me.							
Ka **2**C..	−24	+20	+14	Ka **23**...	+8	−28	+2	Ka **38**....	+73	−62	−44

(*) Ka = P. van de Kamp; Ku = G. P. Kuiper; C = P. Couderc.

Les vitesses de ces étoiles par rapport au Soleil sont données dans le tableau ci-dessus ($u : l = 0$, $b = 0$; $v : l = 90°$, $b = 0$; $w : b = 90°$), et représentées sur la figure ([4]). On donne d'une part les vitesses des 12 naines M à raies d'émission connues d'après les listes précédemment citées, d'autre part celles des naines M normales plus proches que 5 parsecs ([1]) à titre de comparaison, et enfin celles de trois étoiles multiples (non portées sur la figure) dont seule une composante présente des raies d'émission.

On voit que le phénomène le plus remarquable réside dans la petitesse des mouvements perpendiculaires au plan galactique pour les étoiles à raies

---

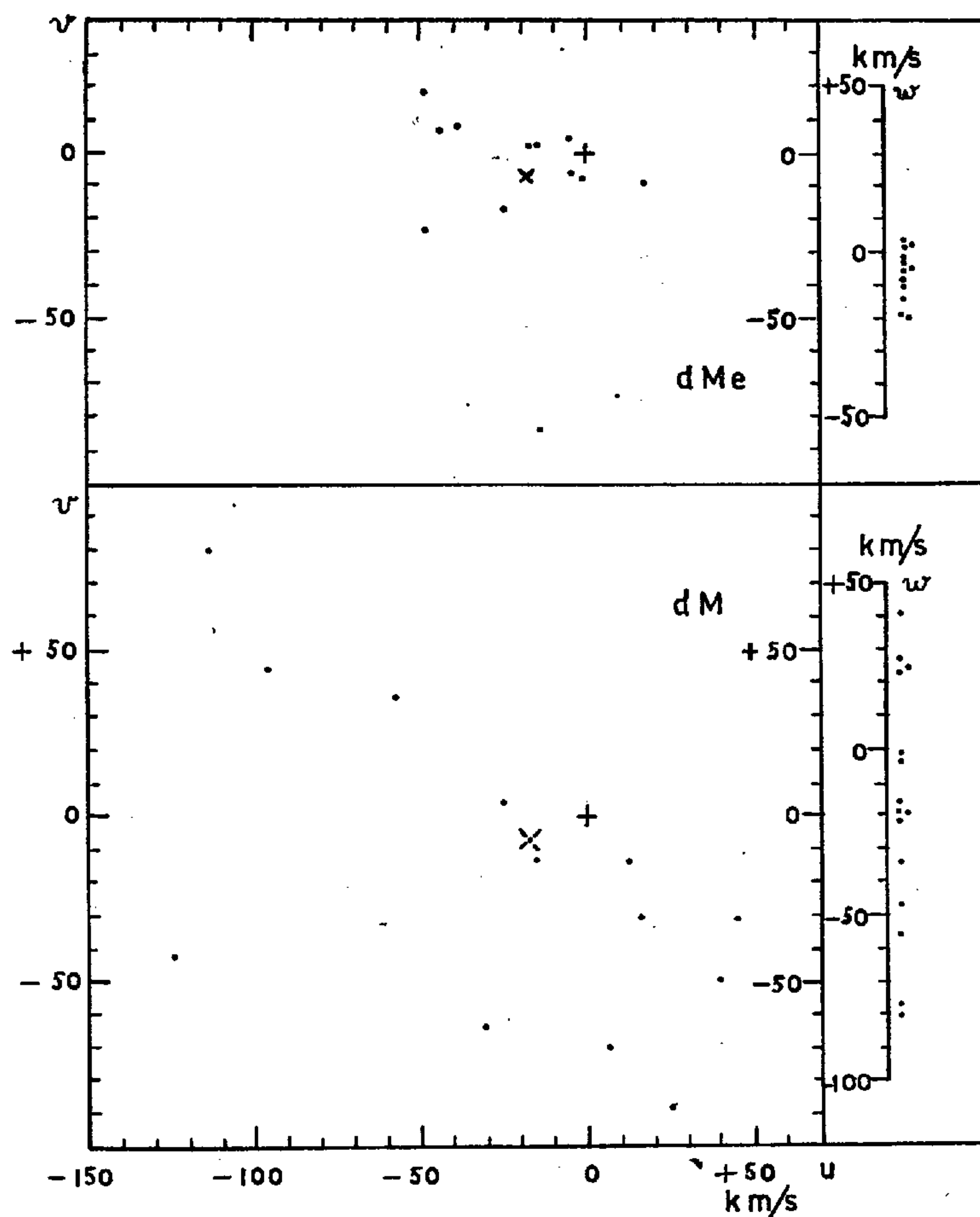
([1]) *Publications of the Astronomical Society of the Pacific*, **65**, 1953, p. 73.

([2]) *Astrophys. J.*, **95**, 1942, p. 201.

([3]) *Annuaire du Bureau des Longitudes pour l'an* 1953, Paris, Gauthier-Villars, p. 393.

([4]) Sur la figure, le signe × représente la vitesse opposée à la vitesse *classique* du Soleil.

d'émission : *ces étoiles formeraient donc un sous-système très plat et pourraient être très jeunes.* On n'en connaît qu'un petit nombre, et on les connaît mal; il



y a lieu par conséquent d'attirer l'attention des observateurs sur l'importance de la recherche et de l'étude des étoiles de ce type.

ASTROPHYSIQUE. — *Étude de la lumière polarisée de la Lune pendant l'éclipse totale de lune du 29-30 janvier 1953, à Athènes.* Note (*) de M. **Jean Henri Focas**, présentée par M. André Danjon.

La présente étude a été effectuée à l'aide d'un polarimètre visuel du type Lyot ([1]) offert par M. Audouin Dollfus à l'Institut astronomique de l'Observatoire national d'Athènes. Pour les observations planétaires,

(*) Séance du 6 juillet 1953.

([1]) *Annales de l'Observatoire de Paris-Meudon*, 8.

ce polarimètre est d'habitude utilisé au foyer du réfracteur Gautier de 40 cm d'ouverture. Dans le cas de l'éclipse de Lune, le polarimètre a été utilisé avec un petit objectif de 41 mm d'ouverture et de 41 cm de distance focale. L'image de la Lune obtenue au foyer, quoique petite, avait un diamètre et une brillance suffisants pour permettre des mesures sur le faible croissant lunaire peu avant ou après la totalité.

Le but des observations était :

1° La détermination de la direction du plan de polarisation et de la quantité de lumière polarisée pour des angles de vision inférieurs à 2°, avant l'éclipse et pendant l'éclipse par la pénombre;

2° Chercher des traces de lumière polarisée pendant la totalité. Les observations ont été effectuées entre 17 h 21 m le 29 janvier 1953 et 1 h 28 m le 30 janvier 1953. Treize séries de trois mesures ont été prises par des images excellentes, permettant une visibilité aisée des franges du polarimètre. Avant la totalité, les franges ont été observées sur l'hémisphère occidental de la Lune, sur la partie montagneuse à l'Ouest de Tycho, et un peu avant la totalité au bord Sud-Ouest du croissant. Après la totalité, les mesures ont été prises sur la partie centrale montagneuse de l'hémisphère Sud.

L'angle de vision et l'angle de position du plan de vision pour les temps correspondants aux mesures ont été déterminés sur un graphique dressé suivant les calculs donnés par Lyot ([2]). L'angle de vision et la proportion de lumière polarisée sont données dans le tableau suivant :

Date.	Heure T. U.	V.	P (°/₀₀).	Date.	Heure T. U.	V.	P (°/₀₀).
	h m	° ′			h m	° ′	
29 Janvier...	17 21,5	1 55	−1,5	29 Janvier...	22 26,7	0 32	−0,5
	20 59,9	0 46	−0,5		22 55,6	0 28	−0,5
	21 11,9	0 46	−0,4		23 52,4	Inobservable	
	21 23,8	0 38	−0,4	30 Janvier...	00 22,3	»	
	21 31,8	0 37	−0,4		00 33,0	»	
	21 41,8	0 34	−0,4		01 01,2	0 26	−0,6
	22 07,7	0 28	−0,4		01 28,1	0 41	−6,6

V, angle de vision; P, proportion de lumière polarisée.

Plan de polarisation. — L'éclipse étant presque centrale, on a eu la possibilité d'exécuter les mesures polarimétriques sous des angles de vision très petits, entre 1°55′ et 0°26′. Le plan de polarisation, pour toutes les mesures, a été trouvé normal au plan de vision, avec une approximation de quelques degrés.

Proportion de lumière polarisée. — Le plan de polarisation étant normal au plan de vision, les polarisations trouvées ont été caractérisées comme

([2]) *Ibid.*, p. 34.

négatives, suivant la convention adoptée. L'extrême stabilité de l'image lunaire a permis de tirer tout l'avantage de la haute sensibilité du polarimètre Lyot et de relever des polarisations au-dessous du millième. L'éclipse a été estimée et classée dans le n° 3 de l'échelle de M. Danjon.

Conclusions. — Le plan de polarisation a été trouvé normal au plan de vision avant et après l'opposition pour des angles de vision compris entre 0°26′ et 1°55′.

La proportion de lumière polarisée pour les angles cités varie entre — 0,4 et — 1,5/1000ᵉ, proportionnellement à l'angle de vision, et tend vers zéro avec l'angle de vision. Ce résultat est en parfait accord avec les conclusions déjà établies par B. Lyot pendant l'éclipse de Lune du 8 février 1925 [*cf.* (1), p. 41].

Rien de particulier n'a été noté pendant l'éclipse par la pénombre en ce qui concerne l'angle de position du plan de polarisation et la diminution de la proportion de la lumière polarisée.

On n'a pas relevé de polarisation pendant l'éclipse totale, cependant vers la fin de la totalité on a eu l'impression que quelques franges, à la limite de visibilité, se devinaient sur la partie brun jaunâtre du disque lunaire; celles-ci pourraient faire soupçonner l'existence de traces de polarisation sur certaines régions du disque momentanément assombri par l'éclipse. Ce résultat confirme les mesures obtenues par B. Lyot et A. Dollfus pendant l'éclipse du 13 avril 1949 (3).

Après la totalité, pour l'angle de vision de 0°26′, la polarisation était de — 0,6/1000ᵉ; mais pour l'angle de vision 0°41′, les franges étaient localisées sur l'Océan des Tempêtes où la polarisation était — 6,6/1000ᵉ. Cette détermination, bien qu'isolée, semblerait indiquer une polarisation anormalement forte des mers lunaires dans la pénombre après la totalité sous des angles de vision très petits.

ASTROPHYSIQUE. — *Classification stellaire à trois paramètres applicable aux étoiles des populations* I *et* II. Note de M. **Daniel Chalonge** et Mlle **Lucienne Divan**, présentée par M. André Danjon.

On a montré récemment (1) que la classification à deux paramètres λ_1 et D proposée il y a quelques années par D. Barbier et D. Chalonge (2) permettait, non seulement de rendre compte dans tous ses détails de la classification de Morgan, Keenan, Kellmann (que nous appellerons par la suite classifica-

(3) *Comptes rendus*, 228, 1949, p. 1773.

(1) D. Chalonge et L. Divan, *Annales d'Astrophysique*, 15, 1952, p. 201.

(2) *Annales d'Astrophysique*, 2, 1939, p. 254.

tion MK) mais même de mettre en évidence des différences entre des étoiles réunies sous un même symbole (type spectral et classe de luminosité) de cette dernière classification. Cependant cette classification (λ_1, D) présente un grave défaut : à chaque point du plan (λ_1, D) correspondent deux types spectraux très nettement différents (par exemple B 3 V et F 5 III) et lorsque D tend vers son maximum ces deux types spectraux se rapprochent et tendent vers un type A plus ou moins avancé, de sorte que la distinction entre eux devient assez difficile.

Il serait donc désirable de pouvoir différencier les deux types d'étoiles que représente un même point du plan (λ_1, D) et pour cela un troisième paramètre est nécessaire.

On peut choisir comme troisième paramètre le gradient absolu de l'étoile dans une certaine région spectrale, par exemple le gradient absolu φ_b qui définit la température de couleur du spectre continu dans la région bleue-violette.

Pour les étoiles susceptibles d'être classées dans le système MK, φ_b possède, en chaque point du plan (λ_1, D), deux déterminations qui correspondent aux deux types d'étoiles représentées par ce point. Chacune de ces deux déterminations varie de façon régulière lorsque l'on se déplace dans le plan et elles tendent l'une vers l'autre lorsque D croît et se rapproche de son maximum.

Ce résultat peut s'exprimer géométriquement de la façon suivante : si l'on représente, dans l'espace à trois dimensions, une étoile par un point ayant pour coordonnées les valeurs des trois paramètres (λ_1, D, φ_b) qui la caractérisent, les étoiles de la classification MK se placent toutes sur une même surface Σ à deux nappes. La nappe la plus voisine du plan (λ_1, D) se rapporte aux étoiles des premiers types spectraux (O, B), la nappe la plus éloignée aux étoiles F et les deux nappes se raccordent dans la région où tombent les étoiles de type A.

On sait que pour les types spectraux considérés φ_b est fonction du type spectral seul et pratiquement indépendant de la classe de luminosité ([3]) de sorte que les sections de la surface par des plans perpendiculaires à l'axe des φ_b donnent en projection sur le plan (λ_1, D) la famille des courbes des figures 10 et 11 de l'article ([1]).

La considération des trois paramètres qui viennent d'être proposés pour classer les étoiles présente divers avantages importants :

([3]) Ce fait résulte de divers travaux, notamment de l'étude faite par Barbier et Chalonge (*Annales d'Astrophysique*, 4, 1941, p. 30). Les excellentes données photométriques contenues dans le récent travail de Johnson et Morgan (*Ap. J.*, **117**, 1953, p. 313) permettent de le vérifier pour les types mêmes de la classification MK : la quantité B—V (qui se comporte comme φ_b) demeure pratiquement indépendante de la classe de luminosité pour les types AO (en négligeant ζ Oph qui semble un peu rougie), A2, F2; pour les autres types les données ne sont pas assez nombreuses.

1° Elle permet de classer aisément les étoiles des premiers sous-types A que les paramètres λ_1 et D ne séparaient pas sur les graphiques des figures 10 et 11 de l'article ([1]) : on les distingue par la valeur de φ_b.

2° Mais surtout, elle semble permettre de distinguer fort simplement les étoiles appartenant aux populations I et II.

La classification MK concerne en effet les étoiles voisines du Soleil dans la Galaxie, c'est-à-dire des étoiles appartenant aux populations I (sous-système plat des bras de la Galaxie) et nous venons de voir que leurs points figuratifs dans l'espace (λ_1, D, φ_b) se groupent sur la surface Σ définie plus haut.

Considérons maintenant des étoiles de la population II et tout d'abord RR Lyræ qui appartient à un des sous-systèmes les plus sphériques de cette population ([4]). Dans un travail récent ([5]) A.-M. Fringant montre très clairement que dans ses types extrêmes (et, on l'a vérifié aussi : dans tous ses types intermédiaires) *RR Lyræ ne peut pas être représentée par des points de cette surface :* son gradient absolu reste nettement inférieur à celui des points de la surface qui ont mêmes valeurs de λ_1 et D c'est-à-dire que RR Lyræ est toujours plus « bleue » que l'étoile qui a même type spectral dans le système (λ_1, D).

De même, si l'on se reporte à quelques sous-naines [ces étoiles sont également membres d'un sous-système sphérique ([4])] pour lesquelles λ_1, D et φ_b ont été étudiés ([6]), on constate, que tout comme pour RR Lyræ, leurs points figuratifs se placent hors de la surface et qu'elles sont, elles aussi, plus « bleues » que les étoiles qui ont même type spectral dans le système (λ_1, D). Il en est de même pour la sous-naine HD 19445 dont l'étude a été faite récemment à l'Institut d'Astrophysique.

Ces résultats permettent donc de penser que les étoiles de la population II sont systématiquement représentées dans le système de classification à trois paramètres que nous proposons par des points situés hors de la surface Σ : ce mode de classification serait ainsi applicable à toutes les étoiles.

RADIOASTRONOMIE. — *Sur la distribution de la brillance radioélectrique sur le Soleil à la fréquence de* 9350 Mc/s. Note de MM. **Iadine Alon, Jacques Arsac** et **Jean-Louis Steinberg**, présentée par M. André Danjon.

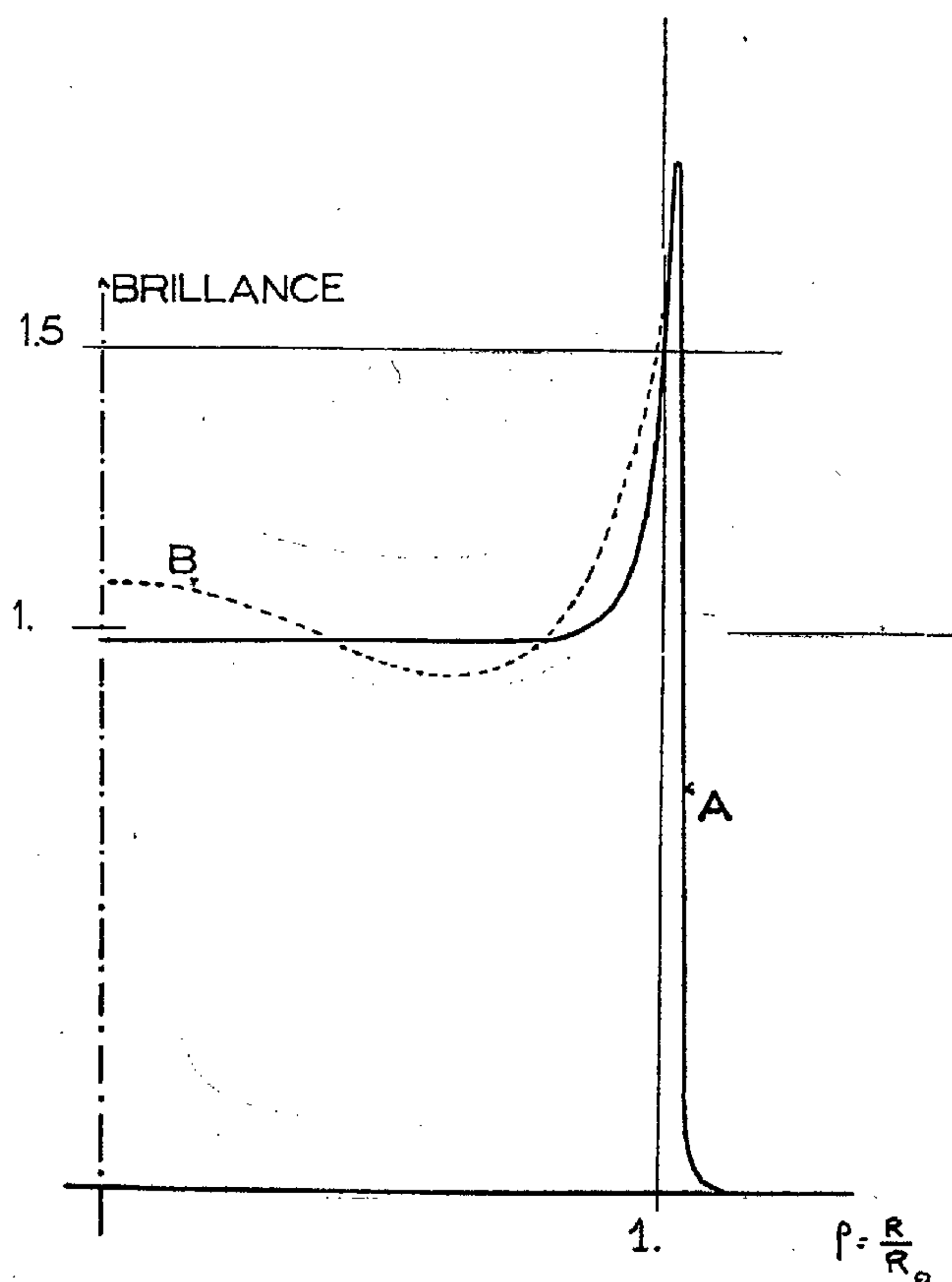
Au moyen de mesures interférométriques, on précise la distribution sur le disque solaire de la brillance radioélectrique sur 3,2 cm telle qu'elle se présente d'après les résultats des observations d'éclipses. La distribution montre un renforcement de brillance marqué sur le limbe.

([4]) P. P. Parenago, *Ouspekhi Astron. Naouk*, 4, 1948, p. 69.

([5]) *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 225.

([6]) J. Berger, R. Canavaggia, D. Chalonge et A.-M. Fringant, *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 2079.

On sait que l'observation sur 9 350 Mc/s de l'éclipse annulaire de Soleil du 1[er] septembre 1951 (1) a apporté les résultats suivants : Diamètre apparent supérieur d'environ 5 % au diamètre apparent optique. Énergie émise à l'extérieur d'un disque de rayon 0,975 R_0 égale à 16 % de l'énergie totale rayonnée. Ces résultats sont compatibles uniquement avec un renforcement de brillance sur le limbe. En effet, un disque uniforme qui fournit 16 % d'émission à la totalité aurait un rayon de 1,07 R_0, alors qu'un disque uniforme de rayon 1,04 R_0 donnerait 12 % à la totalité. Toutefois ces résultats ne permettent pas à eux seuls une détermination plus détaillée de la distribution de brillance radioélectrique sur le disque.



Des observations interférométriques du rayonnement solaire sur 9 350 Mc/s ont été effectuées pendant les six premiers mois de 1953 à Marcoussis (Seine-et-Oise). L'aérien utilise deux antennes cylindro-paraboliques d'ouverture à demi-puissance 2° dans le plan vertical, 20° dans le plan horizontal. L'orientation de la base est Est-Ouest et la distance

(1) E.-J. Blum, J.-F. Denisse et J.-L. Steinberg, *Ann. Astrophys.*, 15, 1952, p. 184-197.

entre les antennes peut être modifiée rapidement. L'énergie reçue est conduite par une ligne en guide d'onde au récepteur décrit précédemment ([2]). L'élévation maxima de température d'antenne due au passage du Soleil n'est que de 50° K (1 % de la puissance de bruit due au récepteur) à cause du faible gain de l'aérien et des pertes dans le guide.

Un tel appareil peut être utilisé d'après la méthode de Stanier ([3]) pour mesurer la distribution de la brillance radioélectrique. On n'utilisera ici que le résultat suivant : la distance entre les antennes doit être de 125 longueurs d'onde à 1,5 longueur d'onde près pour que le signal reçu ne présente aucune variation périodique due au mouvement du Soleil dans l'aérien interférométrique : c'est la distance de disparition des franges dans l'interféromètre de Michelson appliqué à la mesure des diamètres apparents stellaires.

Dans l'hypothèse d'une distribution à symétrie circulaire, hypothèse raisonnable pour une longueur d'onde émise à aussi basse altitude dans l'atmosphère solaire, on peut préciser les points suivants :

Les résultats des observations d'éclipse de 1951 se trouvent confirmés : ce nombre de 125 longueurs d'onde n'est compatible qu'avec un renforcement de brillance sur le limbe. En effet, des disques uniformes de rayon 1,04 et 1,07 R_0 donneraient une distance de disparition des franges de 120 et 117 longueurs d'onde respectivement, ce qui n'est pas compatible avec la précision des mesures.

Le résultat cité permet de préciser dans une certaine mesure la distribution de la brillance à l'intérieur et au voisinage de l'anneau brillant :

a. Si l'on suppose une croissance uniforme de la brillance à partir du centre du disque, on est conduit au modèle A de la figure qui est compatible avec nos résultats d'éclipse et avec ceux de Hagen, Haddock et Reber ([4]). Ce modèle présente cependant un anneau plus étroit que celui qui est prévu par les différentes théories ([5]), ([6]).

b. On doit noter que les résultats interférométriques et d'éclipse sont toutefois également compatibles avec la distribution B qui présente un maximum secondaire de brillance au centre du disque.

Des mesures ultérieures utilisant des distances plus grandes entre antennes permettront seules de faire un choix entre ces deux types de modèles.

([2]) J. Arsac, E.-J. Blum, J.-H. Lestel et J.-L. Steinberg, *Onde électrique* (à paraître en octobre 1953).

([3]) *Nature* (Londres), **165**, 1950, p. 354.

([4]) *Sky and Telescope*, **10**, 1951, p. 5.

([5]) J.-F. Denisse, *Ann. Astrophys.*, **13**, 1950, p. 185.

([6]) J.-P. Hagen, *Astr. J.*, **54**, 1949, p. 547-566.

PHYSIQUE MATHÉMATIQUE. — V. *Couplage spin-orbite dans des espaces riemanniens.* Note (*) de M. **Jules Géhéniau** et Mlle **Claudine Liesse**, présentée par M. Louis de Broglie.

Dans les espaces riemanniens à symétrie sphérique, l'équation de quantification de l'énergie d'un corpuscule de spin 1/2 possède un terme de couplage spin-orbite, même à l'approximation non relativiste. On pourrait y voir l'origine du fort couplage spin-orbite des particules dans les noyaux.

1. *Corpuscule de spin 1/2 dans un espace-temps riemannien.* — Le champ spinoriel ψ est défini en chaque point par ses composantes $\psi_\rho (\rho = 1, 2, 3, 4)$ dans un repère orthonormal déterminé par les quatre vecteurs-unités de base de composantes contravariantes e^k_α :

(1) $$a_{kl}\, e^k_\alpha\, e^l_\beta = a_{\alpha\beta},$$

où a_{kl} est le tenseur métrique et $a_{\alpha\beta}$ égal 1 si $\alpha = \beta$ et zéro si $\alpha \neq \beta$. L'équation de Dirac

(2) $$(\gamma^k \mathrm{D}_k + mc)\psi = 0$$

a la même forme que dans l'espace-temps de Minkowsky. Mais

(3) $$\mathrm{D}_k\psi = \left(\partial_k - \frac{1}{2}\Omega_k\right)\psi$$

est la dérivée covariante du spineur ψ par rapport à x^k; $x^4 = ict$. On a

(4) $$2\,\Omega_k = \gamma^\alpha\gamma^\beta\omega_{\alpha\beta k},$$

(5) $$2\,\omega_{\alpha\beta k} = \partial_k e^m_\alpha\, e_{\beta m} - e_{\alpha m}\,\partial_k e^m_\beta + \partial_\alpha a_{km}\, e^m_\beta - \partial_\beta a_{km}\, e^m_\alpha,$$

(6) $$\gamma^k = e^k_\alpha \gamma^\alpha, \qquad \partial_\alpha = e^k_\alpha \partial_k.$$

Les γ^α forment un système de matrices de Dirac. Noter que γ^k représente un tenseur de même variance que le produit $\mathrm{B}^k\psi_\rho\chi^\sigma$ où B est un vecteur et χ un spineur de variance opposée à ψ; il en résulte que ses dérivées covariantes sont nulles.

En multipliant (1) à gauche par $\gamma^l\mathrm{D}_l$ on obtient des équations du second ordre que l'on peut écrire

(7) $$\begin{cases} (a^{kl}\mathrm{D}_k\mathrm{D}_l - m^2c^2)\psi - \mathrm{A}\psi = 0, \\ 8\,\mathrm{A} = [2(\partial_k\Omega_l - \partial_l\Omega_k) - \Omega_k\Omega_l + \Omega_l\Omega_k]\gamma^k\gamma^l, \end{cases}$$

(8) $$\mathrm{D}_k\mathrm{D}_l\psi = \partial_k\mathrm{D}_l\psi - \Gamma^m_{kl}\mathrm{D}_m\psi - \frac{1}{2}\Omega_k\mathrm{D}_l\psi,$$

où Γ^m_{kl} sont les accolades de Christoffel.

(*) Séance du 20 juillet 1953.

2. *Approximation non relativiste.* — Nous ne ferons cette approximation que dans l'espace-temps à symétrie spatiale sphérique; le carré de l'intervalle élémentaire peut s'écrire, en coordonnées polaires,

$$ds^2 = \rho^2(d\theta^2 + \sin^2\theta\, d\varphi^2) + f(\rho)\, d\rho^2 + \left(1 + \frac{2V}{mc^2}\right)(dx^4)^2. \tag{9}$$

L'équation de quantification de l'énergie s'obtient en portant

$$\psi = u(\theta, \varphi, \rho) \exp - i(E + mc^2)t$$

dans (7) et en faisant tendre c vers l'infini. Pour faire apparaître le terme de couplage spin-orbite sous sa forme habituelle, il faut choisir les repères orthonormaux de manière qu'ils soient tous parallèles entre eux quand $V(\rho)$ est nul et f égal à 1. Alors, à l'approximation indiquée, (7) donne

$$\left\{ \Delta + 2m(E - V) + \frac{w}{\rho^2}(A + 1) - \frac{f'}{2\rho f^2} \right\} \psi = 0, \tag{10}$$

ou

$$f' = \frac{df}{d\rho}, \qquad A = L_1\sigma^1 + L_2\sigma^2 + L_3\sigma^3, \qquad w = -1 + \frac{1}{\sqrt{f}}, \tag{11}$$

L_1, L_2, L_3 sont les composantes de l'opérateur de moment d'impulsion et σ^1, σ^2, σ^3 sont les matrices de Pauli; seules, les deux « grandes » composantes ψ_3, ψ_4 sont à retenir à l'approximation non relativiste.

$$\Delta = \frac{1}{\rho^2\sqrt{f}}\, \partial_\rho \frac{\rho^2}{\sqrt{f}}\, \partial\rho - \frac{L^2}{\rho^2} \tag{12}$$

Remarque. — Si l'on était parti de l'équation de Schrödinger-Pauli

$$-D^p D_p \psi = 2m(E - V)\psi \qquad (p = 1, 2, 3) \tag{13}$$

dans l'espace riemannien dont le carré de l'intervalle élémentaire est

$$\rho^2(d\theta^2 + \sin^2\theta\, d\varphi^2) + f\, d\rho^2, \tag{14}$$

on aurait obtenu, au lieu de (10),

$$\left\{ \Delta + 2m(E - V) + \frac{w}{\rho^2}A - \frac{w^2}{2\rho^2} \right\} \psi = 0. \tag{15}$$

La différence entre (10) et (15) provient du terme $A\psi$.

3. Les équations de quantification de l'énergie écrites ci-dessus possèdent un terme de couplage spin-orbite lorsque w n'est pas nul. Comme cela a été indiqué, (1), on pourrait utiliser cette propriété dans la théorie des couches nucléaires, en reliant la métrique de l'espace ou de l'espace-temps dans le noyau et dans son voisinage à la distribution de matière nucléaire, par des équations analogues à celles utilisées en Relativité générale.

---

(1) J. Géhéniau, *Colloque sur les Théories des particules*, Bruxelles, 15-17 avril 1953.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur le potentiel des trois corps.* Note (*) de MM. **Maurice Jean** et **Jean Ratier**, présentée par M. Louis de Broglie.

Nous rapportons dans cette Note quelques résultats obtenus sur le potentiel des trois corps dans le cadre de la théorie symétrique de charge du méson pseudo-scalaire [avec couplage en γ_5 (1)]. Nous ne nous sommes intéressés qu'à l'approximation statique en utilisant une méthode du type « adiabatique » qui, à l'approximation considérée, donne les mêmes résultats que la méthode de Tamm-Dancoff. Le potentiel est déduit de la matrice S, calculée à l'aide du formalisme de Feyman-Dyson. A un ordre donné n, le potentiel $V_3^{(n)}$ s'exprime en fonction du terme $S^{(n)}$ de la matrice de diffusion de trois nucléons par la relation

$$(1)\qquad \langle p_1 p_2 p_3 \,|\, S^{(n)} - S_B^{(n)} \,|\, p'_1 p'_2 p'_3 \rangle = -2\pi i\,\delta(E_0 - E'_0)\langle p_1 p_2 p_3 \,|\, V_3^{(n)} \,|\, p'_3 p'_3 p'_3 \rangle,$$

où $S_B^{(n)}$ représente la contribution des approximations de Born des potentiels d'ordres inférieurs à n. Les impulsions initiales et finales des nucléons sont respectivement désignées par p' et p; E'_0 et E_0 sont les énergies initiale et finale des trois particules considérées comme libres.

La première contribution à V_3, dans un développement par rapport à la constante de couplage $G/\sqrt{4\pi}$, apparaît au quatrième ordre. A l'approximation statique les termes se classent suivant les puissances du paramètre $\mu/2M \approx 0,12$. On obtient ainsi dans l'espace des coordonnées :

$$(2)\qquad V_3^{(4)} = \sum_c -2\left(\frac{G^2}{4\pi}\right)^2\left(\frac{\mu}{2M}\right)^3 \vec{\tau}^{(1)}.\vec{\tau}^{(2)}\left(\vec{\sigma}^{(1)}.\vec{n}_{31}\right)\left(\vec{\sigma}^{(2)}.\vec{n}_{23}\right)\left(1+\frac{1}{\mu r_{31}}\right)\left(1+\frac{1}{\mu r_{23}}\right)\frac{e^{-\mu(r_{31}+r_{23})}}{\mu r_{31} r_{23}}$$

qui correspond à des états virtuels contenant une paire de nucléons. Les indices 1, 2 et 3 sont associés aux coordonnées des trois particules, $\vec{n}_{ij}$ est le vecteur unitaire du vecteur $\vec{r}_{ij}$, et les masses du nucléon et du méson sont désignées respectivement par M et μ (unités $\hbar = c = 1$). La somme Σ_c porte sur les permutations circulaires des indices 1, 2 et 3. Les états virtuels sans paire de nucléons donnent une contribution en $(\mu/2M)^4$.

Au sixième ordre on isole facilement dans le premier membre de (1) un terme qui correspond à l'existence de trois paires virtuelles :

$$(3)\qquad V_3^{(6)} = 24\left(\frac{G^2}{4\pi}\right)^3\left(\frac{\mu}{2M}\right)^3 \frac{1}{\pi}\,\frac{K_1[\mu(r_{12}+r_{31}+r_{23})]}{\mu^2 r_{12} r_{31} r_{23}},$$

(*) Séance du 20 juillet 1953.

(1) Une étude similaire a été effectuée récemment par S. D. Drell, K. Huang et V. F. Weisskopf, *Bull. Amer. Phys. Soc.*, **28**, n° 3, 1953, p. 26 et dans le cas d'un champ scalaire par G. Wentzel, *Phys. Rev.*, **89**, 1953, p. 684.

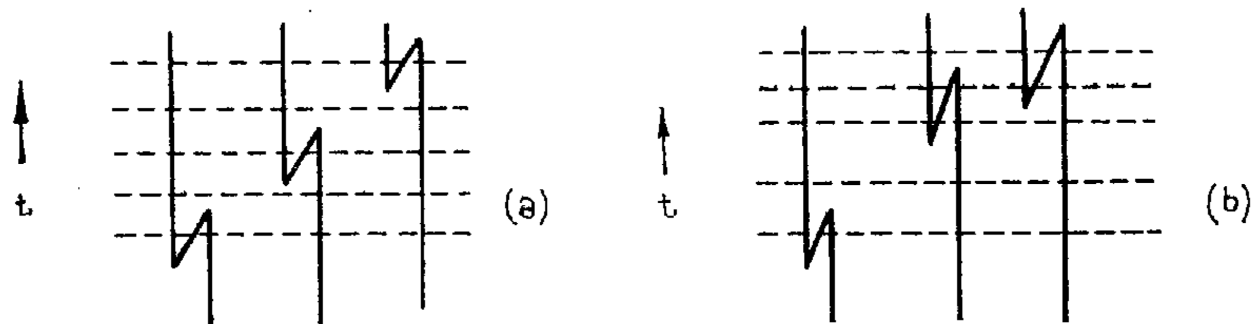
où K_1 est la fonction de Hankel d'ordre 1 d'argument imaginaire. Il est à noter que ce potentiel est indépendant de charge et de spin et toujours répulsif. La seconde approximation serait en $(\mu/2M)^5$ (²). Au même ordre (en $G/\sqrt{4\pi}$) la seule contribution en $(\mu/2M)^4$ provient des états virtuels à deux paires. Elle a pour expression

$$(4) \qquad V_3^{(6)'} = \sum_c 12\left(\frac{G^2}{4\pi}\right)^3\left(\frac{\mu}{2M}\right)^4(\vec{n}_{31}.\vec{n}_{23})\left(1+\frac{1}{\mu r_{31}}\right)\left(1+\frac{1}{\mu r_{23}}\right)\frac{e^{-\mu(r_{12}+r_{31}+r_{23})}}{\mu^2 r_{12} r_{31} r_{23}}.$$

Dans l'état actuel de la théorie des champs il est difficile de discuter l'importance relative des expressions ci-dessus. Si l'on adopte des hypothèses analogues à celles utilisées pour le potentiel des deux corps (³), on est conduit à admettre que le terme principal est $V_3^{(6)}$, les deux autres, $V_3^{(4)}$ et $V_3^{(6)'}$ étant du même ordre, et environ dix fois plus petits que $V_3^{(6)}$, si l'on choisit pour $G^2/4\pi$ une valeur voisine de 10. D'autre part, si l'on utilise l'hypothèse du « hard core » (⁴), (⁵) on peut penser qu'en raison de la diminution de la portée des forces quand l'ordre (par rapport à $G/\sqrt{4\pi}$) augmente, les termes d'ordres supérieurs deviendront négligeables. Cependant il est à craindre que la croissance rapide du nombre de « graphs » aux ordres élevés ne rende les éléments de matrice correspondants non négligeables, même dans la région non relativiste, comme cela semble être le cas pour le potentiel des deux corps (⁵). De plus, il faut noter que les expressions que nous avons données ne proviennent que des termes non divergents de la matrice S. Il se peut que, comme de récentes recherches paraissent l'indiquer (⁶), les corrections radiatives modifient assez profondément l'importance relative des différents termes du potentiel et en particulier atténuent l'effet des contributions d'ordres supérieurs. Toutefois, malgré l'incertitude des résultats tirés actuellement de la théorie du champ

---

(²) Dans le cas de trois paires virtuelles il n'existe pas de terme en $(\mu/2M)^4$. Ceci s'interprète dans la méthode de perturbation non covariante comme résultant de la



compensation de la seconde approximation (en $\mu/2M$) du « graph » (*a*) et de la première approximation des « graphs » du type (*b*).

(³) M. Lévy, *Phys Rev.*, 88, 1952, p. 725.

(⁴) R. Jastrow, *Phys. Rev.*, 87, 1952, p. 209.

(⁵) A. Klein, *Bull. Ann. Phys. Soc.*, 28, n° 3, 1953, p. 36.

(⁶) G. Wentzel, *Phys. Rev.*, 86, 1952, p. 802; M. A. Brueckner, M. Gell-Mann, M. Goldberger, *Phys. Rev.*, 90, 1953, p. 476.

mésique, il semble que ces expressions peuvent être intéressantes pour comparer les contributions relatives des forces doubles et triples et pour servir de guide à une étude semi-phénoménologique du problème du triton par exemple.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Contribution au calcul variationnel des polarisabilités moléculaires.* Note (*) de MM. **Jean Barriol** et **Jean Régnier**, présentée par M. Louis de Broglie.

La difficulté essentielle du calcul réside dans l'évaluation précise de l'énergie. On peut introduire une relation opérationnelle, qui suggère une certaine forme de la fonction d'état perturbée pour laquelle cette évaluation est notablement facilitée.

Étant donné un atome ou molécule possédant ν électrons, et régie au repos par un hamiltonnien H, on peut aisément vérifier la relation suivante, valable pour l'une quelconque des trois coordonnées, soit x pour fixer les idées :

$$\text{H}\sum_{r=1}^{\nu} x_r = \sum_{r=1}^{\nu} x_r \text{H} - \frac{h^2}{4\pi^2 m}\sum_{r=1}^{\nu} \frac{\partial}{\partial x_r}. \tag{1}$$

Pour simplifier l'écriture, nous introduirons les notations suivantes :

$$\sum_{r=1}^{\nu} x_k = \text{X}\,; \qquad \sum_{r=1}^{\nu} \frac{\partial}{\partial x_r} = \text{D}. \tag{2}$$

On vérifie immédiatement la relation suivante, écrite en désignant par ψ une fonction quelconque :

$$\text{DX}\psi = \text{XD}\psi + \nu\psi,$$

soit encore, dans le langage des opérateurs :

$$\text{DX} = \text{XD} + \nu. \tag{3}$$

Avec ces mêmes notations, la relation (1) s'écrit :

$$\text{HX} = \text{XH} - \frac{h^2}{4\pi^2 m}\text{D}. \tag{4}$$

Multiplions la relation (4) par X, ce qui peut se faire soit par la droite, soit par la gauche. La comparaison des deux relations donne, en tenant compte de (3) :

$$\text{HX}^2 = \text{X}^2\text{H} - \frac{h^2}{4\pi^2 m}(2\text{XD} + \nu).$$

(*) Séance du 20 juillet 1953.

En opérant de proche en proche, on obtient, la relation suivante, qui se démontre sans difficulté par voie de récurrence :

$$(5)\qquad HX^n = X^n H - \frac{h^2}{4\pi^2 m}\left[nX^{n-1}D + \frac{\nu n(n-1)}{2}X^{n-2}\right].$$

L'intérêt d'une telle relation est de permettre une évaluation aisée de l'énergie moyenne dans un état représenté par la fonction :

$$\psi = \psi_0 p(x_1 + \ldots + x),$$

où ψ_0 désigne une fonction propre de H appartenant à la valeur propre E_0, et $p(x)$, un polynome quelconque. Pour le montrer, nous considérons les deux fonctions :

$$\psi_l = C_l X^l \psi_0; \qquad \psi_n = C_n X^n \psi_0$$

Les deux coustantes de normation C_l et C_n s'expriment en fonction d'une intégrale que nous écrivons en nous limitant au cas de fonctions réelles

$$K_r = \int X^r \psi_0^2\, d\tau, \qquad \text{soit}\quad C_l^2 = \frac{1}{K_{2l}}, \qquad C_n^2 = \frac{1}{K_{2n}}.$$

Ces notations étant posées, le calcul de $E_{l,n} = (\psi_l, H\psi_n)$, s'effectue sans difficulté, compte tenu de (5), et en effectuant une intégration par parties, qui fait apparaître une intégrale de surface égale à zéro. Il vient en définitive :

$$(K_{2l}K_{2n})^{\frac{1}{2}} E_{l,n} = K_{(l+n)} E_0 + \frac{h^2 l n \nu}{8\pi^2 m} K_{(l+n-2)}$$

Le calcul de $E_{l,n}$ s'effectue donc rigoureusement, au moyen d'intégrations relativement simples. La méthode est particulièrement adaptée à la détermination variationnelle de la polarisabilité d'un atome ou molécule, qui revient à déterminer l'énergie correspondant à un nouvel hamiltonien de la forme : $H - \lambda e \sum_{r=1}^{\nu} x_r$, ce qui suggère l'emploi de fonctions de perturbation de la forme que nous venons d'étudier. La méthode s'est révélée fructueuse dans le cas de la polarisabilité des électrons π de C_2H_4. Il est vraisemblable que son intérêt dépasse cette application particulière.

ÉLECTRICITÉ. — *Décharges électriques entre surfaces métalliques dans un gaz raréfié.* Note (*) de M. **Robert Arnal**, présentée par M. Gustave Ribaud.

On sait qu'il se produit entre des surfaces métalliques non dégazées de faibles décharges éléctriques précédant l'apparition des arcs et des étin-

(*) Séance du 20 juillet 1953.

celles [1]. Ces décharges, au nombre de plusieurs par seconde, s'établissent vers 40 000 V pour une distance de 3 mm; cette tension dépend peu du matériau utilisé, des conditions de surface et de la distance inter-électrodes. Elles cessent temporairement lors d'une diminution de la tension ou d'une augmentation de la pression (formation). La quantité d'électricité mise en jeu par chacune d'elles (de l'ordre de 10^{-8} coulomb) dépend des conditions de surface de l'anode; elle est fonction de la tension, de la distance inter-électrodes et de la pression [2].

Nous avons observé que ces décharges provoquent une attaque superficielle (particulièrement sensible sur le cuivre) qui permet de les localiser. En particulier les impacts des particules électrisées de haute énergie semblent sensibiliser la surface du cuivre qui, si on l'expose à l'air ensuite, s'oxyde pendant une quinzaine de jours. Il apparaît alors des couleurs d'interférence, dont le changement témoigne de l'évolution très lente de ce phénomène.

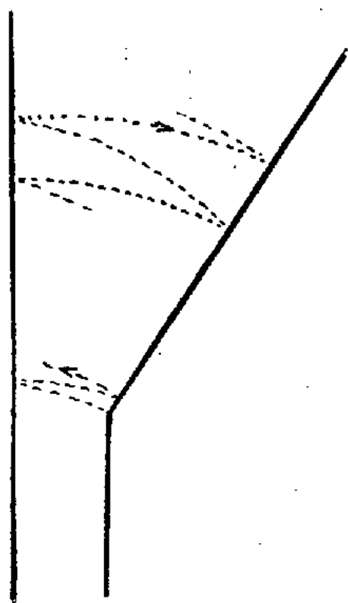


Fig. 1.

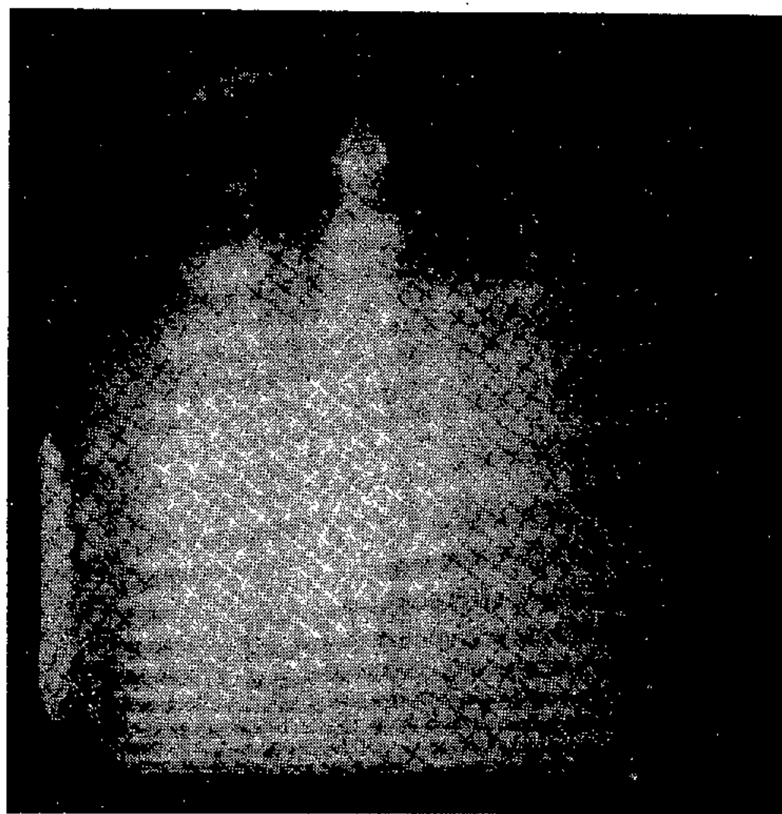


Fig. 2.

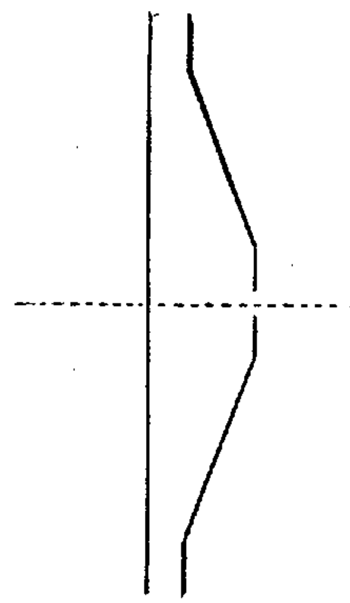


Fig. 3.

Fig. 1. — Schéma de l'espace inter-électrode dont la figure 2 montre l'aspect de la cathode avec les ordres successifs d'impact.

Fig. 3. — Coupe de l'espace inter-électrodes utilisé comme source d'ions.

Une forme particulière d'électrodes (plans parallèles puis dièdre, *fig.* 1) a montré que ces décharges étaient constituées par un échange de particules électrisées, circulant de surface à surface, en des faisceaux nettement limités. Cette géométrie angulaire permet alors de contrôler que l'émission de champ est localisée a l'arête du dièdre lorsque cette arête est cathode; de plus on

(1) F. Bertein, *Comptes rendus*, **222**, 1946, p. 64.

(2) Anxionnat, *Diplôme d'Études supérieures*, Paris, novembre 1952.

observe nettement la séparation des zones d'impact et de reproduction d'ordres successifs (*fig.* 2). Ces faits s'expliquent bien dans le schéma suivant : des électrons primaires produits sans doute par émission froide, sur l'arête, provoquent une émission secondaire d'ions qui à leur tour libèrent une émission secondaire d'électrons et d'ions négatifs. L'intensité des ordres successifs s'accroît : le rapport des quantités d'électricité d'un ordre au suivant n'est que légèrement supérieur à 1. Ceci explique que le phénomène se propage sans prendre toutefois une allure catastrophique, ce qui conduirait à une étincelle.

Nous avons pu appliquer cette théorie à produire une analyse des masses des particules grâce à la géométrie conique, de révolution, dont la coupe est représentée sur la figure 3. L'initiation a lieu dans la zone périphérique et les cascades convergent vers le centre en se multipliant. On obtient ainsi une source ayant une intensité suffisante pour permettre de focaliser sur un écran fluorescent le faisceau par une lentille électrostatique avant de le dévier par un champ magnétique. L'analyse de masse des particules négatives a révélé la présence d'électrons et d'ions négatifs H^-, C^-, O^- et de trois autres plus lourds. De même les particules positives sont constituées d'ions H^+, H_2^+, H_3^+, CO^+; H^+ et H^- dominent de loin par leur abondance. Les mêmes spectres ont été obtenus avec différents métaux, ce qui laisse supposer qu'il s'agit d'un phénomène d'adsorption.

Ce mécanisme explique aussi pourquoi les isolants portant l'électrode centrale d'une lentille de microscope électrostatique, bien qu'ils ne soient pas en vue des zones initiatrices, sont bombardés pendant qu'ils soutiennent la tension et l'on s'explique qu'ils perdent rapidement leurs qualités diélectriques. On évitera cette dégradation en réalisant un blindage local ou un profil convenable des électrodes de manière à ce que les cascades n'arrivent pas sur elles. On peut ainsi gagner, dans la tenue en tension des lentilles, 20000 V d'une manière permanente et même plus si l'on n'a besoin que d'une disparition temporaire de ces décharges pour réaliser par exemple une photographie (formation éphémère à la suite d'une légère diminution de la tension ou d'une augmentation de la pression).

SEMI-CONDUCTEURS. — *Sur la préparation et les propriétés d'arséniures semi-conducteurs.* Note (*) de MM. **François Gans**, **Jean Lagrenaudie** et **Paul Seguin**, présentée par M. Eugène Darmois.

L'importance prise au cours de ces dernières années par le silicium et le germanium dans leurs emplois comme semi-conducteurs incite à chercher des corps jouissant de propriétés analogues. Il est particulièrement intéressant à ce point de vue d'étudier les propriétés des composés binaires

(*) Séance du 15 juillet 1953.

de la forme AB, A étant un élément de la troisième colonne et B de la cinquième colonne de la classification périodique.

Récemment Welker [1] et à sa suite divers auteurs américains ont rendu compte de résultats expérimentaux obtenus sur des combinaisons de ce type qui peuvent être obtenues directement par fusion des constituants, telles que les antimoniures d'aluminium SbAl et d'indium SbIn et plus récemment de gallium SbGa; nous avons préparé nous-mêmes ce dernier corps et trouvé qu'il possède, en effet, d'intéressantes propriétés semi-conductrices.

Les arséniures ou phosphures correspondants ont été encore peu étudiés. Cela tient sans doute au fait que ces composés sont particulièrement difficiles à préparer en ce cas, en raison de la faible réactivité à basse température des éléments à combiner et de la volatilité de l'arsenic et du phosphore à température élevée.

Notre attention s'est portée plus spécialement sur les arséniures de gallium et d'indium. Le premier de ces corps a été préparé avec beaucoup de difficultés et, semble-t-il, seulement sous forme microcristalline par Goldschmidt [2], selon une voie indirecte. L'arséniure d'indium a été préparé également avec beaucoup de difficulté par Iandelli [3].

Nous avons obtenu facilement ces deux combinaisons sous une forme macrocristalline par le procédé suivant proposé par l'un de nous [4] :

Les éléments constituants sont placés dans l'extrémité A d'un tube scellé T en quartz où l'on a fait le vide. Le tube T est placé dans un four électrique en deux parties dont le chauffage est réglé respectivement par deux thermocouples en contact avec les extrémités A et B du tube T. La température est portée à environ 1050° au voisinage de A, alors que l'extrémité B est maintenue aux environs de 610°, point de sublimation de l'arsenic sous la pression atmosphérique.

Dans ces conditions la majeure partie de l'arsenic se condensait en B au début de l'opération, mais en maintenant dans le tube T une pression de vapeur de l'ordre de la pression atmosphérique; supprimant ainsi les risques d'écrasement et surtout d'éclatement, en particulier à l'extrémité A. La réaction se poursuivait en A, et d'autant mieux que la température y était plus élevée, l'arsenic distillant ainsi de B vers A. Elle durait de l'ordre de 24 h pour des masses de l'ordre du gramme. Au refroidissement

---

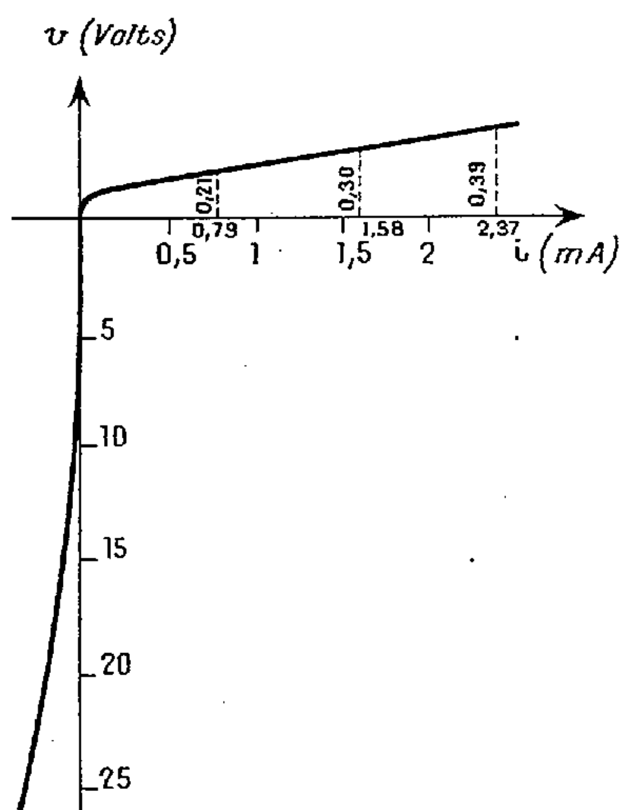
(1) *Naturforschung*, 1952, p. 744; 1953, p. 248.

(2) *Skrifter utgitt av det Norske Videnskaps Akademi i Oslo-I, Matematisk, Naturvidenskapelig Klasse*, 1926, n° 8.

(3) *Gazzeta Chimica Italiana*, 71, 1941, p. 58.

(4) Cette préparation a été décrite dans un pli cacheté déposé le 19 février 1953 à la Société chimique de France.

on obtenait les arséniures cherchés sous forme de masses macrocristallines, d'aspect rappelant de très près celui du silicium pour l'arséniure de gallium, de teinte plus foncée pour l'arséniure d'indium. Dans les premiers essais, la réaction était incomplète et l'analyse chimique indiquait un excès de l'ordre de 5 % de métal non combiné. D'après les examens aux rayons X



de ces échantillons ([5]), le métal en excès semblerait en grande partie constituer une phase distincte dans le cas de l'arséniure de gallium et être dissout dans le réseau dans le cas de l'arséniure d'indium. On a pu rendre la réaction plus complète en broyant les corps obtenus et en recommençant l'opération avec une quantité calculée d'arsenic.

Une première étude physique de certains des échantillons préparés a montré qu'ils possédaient un pouvoir thermoélectrique, de type *n*, faible pour l'arséniure de gallium, plus important pour celui d'indium.

Les propriétés rectifiantes observées sur l'arséniure de gallium paraissent très remarquables, compte tenu du faible degré de pureté de l'échantillon observé. La courbe de la figure 1 en donne une idée. L'échantillon observé a pu redresser 20 à 25 V, le sens du redressement correspondant au type *n*, conformément à l'observation précédente. On a toutefois pu observer, mais de façon beaucoup moins nette, sur un autre échantillon, un pouvoir redresseur de type *p*, ce qui montre la souplesse de la méthode de préparation.

On a également observé la photoconductivité de l'arséniure de gallium en l'éclairant par un faisceau lumineux provenant d'un arc au charbon,

---

([5]) Les spectres ont été relevés au laboratoire de M. Guinier au Conservatoire National des Arts et Métiers.

et haché par un secteur tournant avec une fréquence de l'ordre de 500 Hz. On a trouvé un seuil de photoconductivité net voisin de 1,1 μ, ce qui correspond à une bande interdite de 1,1 eV environ, valeur voisine de celle que possède le silicium, corps avec lequel l'arséniure de gallium paraît présenter de grandes analogies. L'étude de la conductivité de l'arséniure de gallium en fonction de la température a confirmé la valeur de 1,1 eV environ, pour la conduction intrinsèque, avec divers niveaux d'impuretés.

MAGNÉTISME. — *Détermination par les rayons X de la magnétostriction des oxydes mixtes de fer et de cobalt.* Note de MM. **Charles Guillaud** et **Max Sage**, présentée par M. Albert Portevin.

L'oxyde mixte de fer et de cobalt de formule 0,56 Fe_2O_3 — 0,44 CoO, caractérisé par un champ coercitif élevé, a été étudié par les rayons X à basse température. On a pu mettre en évidence, sous les réserves indiquées dans le texte, un coefficient d'asymétrie $\Delta = (c/a) - 1$ de -740.10^{-6} à 300°K et de -1450.10^{-6} à 130°K.

Dans une Communication précédente les principales propriétés magnétiques des oxydes mixtes de fer et de cobalt ont été données [1]. Nous avons complété ces recherches en étudiant de façon plus précise, aux rayons X, l'effet de leur orientation par un champ magnétique, et plus spécialement l'influence de la température.

Parmi les oxydes mixtes possibles, nous avons choisi ceux de composition 0,56 Fe_2O_3 — 0,44 CoO à cause de la valeur particulièrement élevée de leur champ coercitif.

Nous avions déjà mis en évidence la relation entre la magnétostriction λ et le champ coercitif H_c; le tableau, relatif à un matériau non orienté, précise ces propriétés.

T(°C).	$\lambda.10^6$.	H_c(Oe).
+ 20	— 110	2050
— 80	— 190	3100
— 196	— 270	6300

Un champ magnétique appliqué à une température proche de 250° C confère aux oxydes mixtes une direction privilégiée. Suivant cette direction le magnétisme rémanent atteint 80 % du magnétisme à saturation, alors qu'il ne dépasse pas 50 % à l'état non orienté.

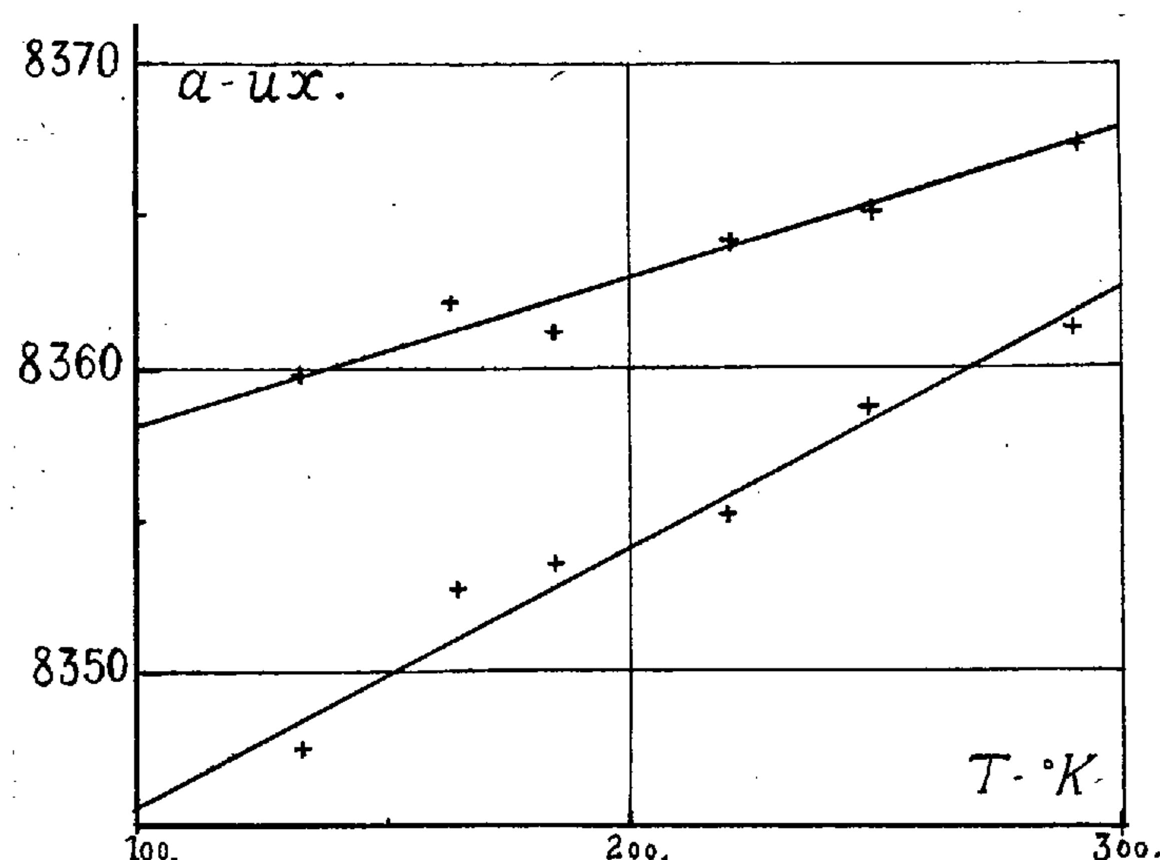
L'étude aux rayons X a été exécutée de la manière suivante : nous avons utilisé les rayons en retour produits par la réflexion du rayonnement Kβ du chrome sur les plans (800), sous grand angle de Bragg (85°); les mesures ont

(1) Ch. Guillaud, *Rev. Mod. Phys.*, 25, n° 1, 1953, p. 64-74.

été répétées en portant l'échantillon à différentes températures, comprises entre 300° K et 130° K. La structure cristalline de ces oxydes est du type spinelle; l'arête a de la maille vaut 8365 U.X; dans les conditions de nos expériences, nous pouvons calculer cette arête avec une précision d'environ 1/20 000e.

Nous avons choisi la raie Kβ du chrome au lieu de la raie Kα du fer, dont la précision est supérieure (angle de Bragg de 88° environ) car celle-ci se réfléchit sous le même angle sur les plans d'indices 751 et 555. Ceci présente des inconvénients : la magnétostriction se traduisant par un petit écart de la structure par rapport au cube parfait, la présence de deux systèmes de plans réfléchissants risque de compliquer les diagrammes; de plus, ces plans étant inclinés par rapport aux axes de facile aimantation [100], seront moins sensible que les plans (100) à la déformation de la maille.

Nos échantillons étaient cubiques, de 4 mm de côté. A l'état orienté, la direction privilégiée était perpendiculaire à une face. On pouvait ainsi faire des mesures suivant la direction de facile aimantation, ou suivant une direction perpendiculaire, en plaçant successivement l'axe du pinceau de rayons X parallèle puis perpendiculaire à la direction privilégiée.



Nous pouvons résumer nos résultats de la façon suivante :

a. Dans le cas d'un matériau non orienté et dans la limite des erreurs, aucune différence de maille n'a pu être mise en évidence entre les six faces du cube.

b. Par contre, si l'échantillon est orienté, on constate qu'il existe une très légère différence entre l'arête mesurée parallèlement, et celle mesurée perpendiculairement à la direction privilégiée; cette différence se traduit par un déplacement des raies de diffraction, visible seulement sur la raie (800) en

raison de sa sensibilité, effet de la légère variation de l'équidistance des plans correspondants.

La seule explication compatible avec les résultats fournis par les rayons X, et les propriétés magnétiques, est d'admettre que ce matériau se présente sous la forme d'un polycristal quadratique dans lequel l'axe c de chaque cristal élémentaire est, parmi les axes de facile aimantation, le plus voisin de la direction d'orientation.

La figure rassemble les résultats expérimentaux.

Dans cette hypothèse, la droite supérieure représenterait a et la droite inférieure c. On voit ainsi que la valeur de l'expression $\Delta = (c/a) - 1$ qui donne la contraction par rapport à la symétrie cubique parfaite, atteint -740.10^{-6} vers 300° K et -1450.10^{-6} vers 130° K.

Bozorth et Walker [2] ont mesuré mécaniquement la magnétostriction d'un monocristal d'oxyde mixte de fer et de cobalt de composition voisine, et les valeurs numériques qu'ils ont publiées montrent que leur échantillon possède un Δ voisin de -775.10^{-6}.

Enfin l'extrapolation des droites de la figure 1, que nous espérons confirmer par une nouvelle série de mesures, permet de penser qu'elles se coupent vers 500° K, soit sensiblement la température optima d'orientation.

SPECTROSCOPIE. — *Quelques considérations sur la perturbation par un gaz comprimé du spectre de vibration-rotation d'une molécule polaire.* Note de MM. **Louis Galatry**, **Boris Vodar** et **Stéphane Robin**, présentée par M. Eugène Darmois.

On considère l'effet sur la molécule polaire active, du champ « en retour » créé par les dipoles induits dans le gaz perturbateur. Un champ « en retour » indépendant de la rotation de la molécule perturbée pourrait expliquer l'apparition d'une branche Q.

Le spectre d'absorption infrarouge d'une molécule diatomique dissymétrique portant un moment dipolaire M est déterminé par le carré du module de l'intégrale

$$a_{12} = \int \psi_1^* \mathrm{M} \psi_2 \, d\tau. \qquad (1)$$

A la pression normale, comme on néglige les interactions moléculaires, les fonctions ψ sont les fonctions d'onde habituelles de vibration-rotation et M se réduit au moment dipolaire permanent m de la molécule. Lorsque la pression augmente, ces interactions ne sont plus négligeables et les modifications de l'allure du spectre sont conditionnées par celles que la compression entraîne

---

[2] *Phys. Rev.*, 88, n° 5, 1952, p. 1209.

pour ψ et m. On observe en fait l'apparition d'un maximun central dont l'intensité varie avec le gaz compresseur [1].

Considérons la molécule, ClH par exemple, comme un rotateur sphérique repéré par les angles θ et φ ($0 \leq \theta \leq \pi$, $0 \leq \varphi \leq 2\pi$, quand la molécule n'est pas perturbée). Pour tenir compte de la compression qui entraîne une gêne dans la rotation, on pourrait modifier ψ en l'annulant pour $\theta = \theta_0$ [2], mais cela entraîne un déplacement des niveaux qui devrait étaler ou déplacer le spectre vers les grands nombres d'onde. Ce fait ne paraît pas observable dans les résultats expérimentaux [1]. On pourrait utiliser des conditions restrictives du type : $\theta_0 \leq \theta \leq \pi - \theta_0$; par exemple la perturbation limite $\theta_0 = \pi/2$. (rotateur à axe fixe). Dans la suite nous supposons toutefois que la fonction d'onde de rotation $\psi_J = 1/\sqrt{2\pi} e^{iJ\varphi}$ n'est pas perturbée par la compression.

D'autre part, au moment m de ClH va se superposer, lors de la compression, un moment p_1 induit par le champ des molécules voisines polarisées par m (p_1 comprendra aussi, avec N_2, l'effet des moments quadrupolaires). Si la configuration des molécules voisines d'une molécule de ClH possédait une symétrie rigoureusement sphérique, le moment p_1 serait constamment aligné sur m et en phase avec lui et son action ne ferait qu'augmenter l'intensité des raies précédemment permises ($\Delta J = \pm 1$) [3]. Mais aux densités utilisées (400 amagats), la distance moyenne des molécules (4,5 Å) est encore trop grande pour que l'on puisse garder sans restrictions cette vue statistique. La molécule étant encore soumise à des chocs, la symétrie invoquée plus haut n'est plus rigoureuse. On peut donc considérer qu'au moment p_1 du type précédent s'ajoutera un moment p_2, surtout important au moment d'un choc, dont la direction et la grandeur dépendront de l'état de mouvement de l'ensemble des molécules de gaz étranger. On peut assimiler p_2 à un moment induit par un champ extérieur, ce qui entraîne pour lui, d'après un résultat dû à Condon [4], des règles de sélection du type Raman ($\Delta J = 0, \pm 2$). L'intégrale (1) s'écrit alors

$$a_{12} = \int \psi_1^* (m + p_1) \psi_2 \, d\tau + \int \psi_1^* p_2 \psi_2 \, d\tau. \qquad (2)$$

D'après ce qui précède, ces deux intégrales ne sont jamais non nulles ensembles; il en résulte que le spectre total sera la simple superposition des spectres relatifs à chacune d'elles; le spectre de la première intégrale de (2) est composé de deux branches P et R séparées par une distance moitié de celle qui intervient avec le rotateur libre. De plus, le $J^{\text{ième}}$ état de rotation perd sa dégénérescence, ce qui entraîne que l'enveloppe des branches P et R a ses maxima sur les raies $J = \pm 1$

(1) R. Coulon, B. Oksengorn, S. Robin et B. Vodar, *Comptes rendus*, **236**, 1953, p. 1481.

(2) A. Sommerfeld et H. Hartmann, *Ann. der Phys.*, **37**, 1940, p. 333.

(3) H. L. Welsh, P. E. Pashler et A. F. Dunn, *J. Chem. Phys.*, **19**, 1951, p. 340.

(4) *Phys. Rev.*, **41**, 1932, p. 759.

au lieu de $J = \pm 3$; ces effets tendent tous les deux à combler le maximum central de la bande, ce qui semble conforme aux résultats expérimentaux [1]. Le spectre relatif à la deuxième intégrale se détermine en appliquant à notre rotateur le mode de calcul général proposé par Condon [4]. On obtient une branche Q d'intensité proportionnelle à $E^2(0|\alpha|1)^2$ où E est le champ qui induit p_2 et $(0|\alpha|1)$ l'élément de matrice de la polarisabilité moyenne de Cl H, et des branches O et S dont l'intensité, proportionnelle à $E^2[(0|\alpha_{xx}|1)-(0|\alpha_{yy}|1)]^2$, est petite devant celle de la branche Q; ces branches en effet n'ont pas été observées [1]; outre la présence du moment quadrupolaire de N_2, la différence des spectres obtenus avec N_2 et A[1] peut également être due au fait que la rotation de N_2 et son anisotropie de polarisabilité augmentent l'importance du vecteur p_2 (qui ne suit pas m), par rapport au cas de la molécule d'argon de symétrie sphérique, ce qui favorise la branche Q. Des observations récentes sur le spectre de CO comprimé par des gaz étrangers semblent confirmer le rôle important du moment dipolaire de la molécule optiquement active dont nous tenons compte ici, car il n'apparaît aucun maximum central dans ce cas.

Nous n'avons pas considéré le moment induit dans Cl H par la distorsion des fonctions d'onde électroniques au moment des chocs [5] ni l'effet sur Cl H de tels moments apparaissant dans des couples de molécules de gaz compresseur car on peut constater expérimentalement [6] que, dans N_2, de tels moments produisent, dans des conditions semblables, une absorption 2200 fois plus faible que le maximum de la branche Q de Cl H. Mais il est probable que d'autres causes doivent être retenues, comme l'existence éventuelle de fréquences de combinaison entre la vibration et la rotation de Cl H et la rotation de N_2, ou encore la perturbation des fonctions ψ_J elles mêmes.

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Structure fine des raies de rotation de l'ammoniac de* $J'' = 14$ *à* $J'' = 18$. Note (*) de M. **Armand Hadni**, transmise par M. Jean Cabannes.

Nous avons d'abord étudié le spectre de rotation de l'ammoniac entre 250 et 360 cm^{-1}, avec un spectrographe Perkin-Elmer équipé avec un prisme en bromo-iodure de thallium et une cuve à gaz de 1 m. Nous avons obtenu cinq larges raies de rotation situées vers 274, 292, 312, 334 et 356 cm^{-1}, qui correspondent à des transitions $\Delta J = +1$, conduisant respectivement aux niveaux $J'' = 14$, 15, 16, 17, 18. Les deux premières raies ont sensiblement

---

(5) J. van Kranendonk et R. B. Bird, *Physica*, 17, 1951, p. 953.
(6) R. Coulon, B. Oksengorn, S. Robin et B. Vodar, *J. Phys. Rad.*, 14, 1953, p. 63.

(*) Séance du 20 juillet 1953.

même intensité, les autres sont de plus en plus faibles, comme on pouvait s'y attendre.

Nous avons obtenu la structure fine de ces raies à l'aide du spectrographe à réseau que nous avons décrit récemment (1). (Résolution 1 cm^{-1}.) Nous avons employé une cuve de 15 cm à fenêtres de polythène remplie d'ammoniac à la pression atmosphérique. Le tableau des résultats pour chaque raie comporte deux colonnes : la première correspond au spectre du premier ordre, la deuxième (sauf pour $J''=14$) au spectre du deuxième ordre. Nous éliminons ainsi toute possibilité d'erreur qui pourrait être apportée par les radiations parasites de courtes longueurs d'onde, contenues dans les spectres d'ordre supérieur, car elles seraient ainsi différentes dans les deux enregistrements. Nous indiquons de plus, pour les raies $J''=14$ et $J''=15$, les résultats de Randall (3) et, pour chacune des cinq raies, les positions (et les intensités) des maxima d'absorption que l'on prévoit en se servant des calculs de Dennison (2) et d'une formule proposée par Randall (3) :

$$\nu = 19,89 J - 0,00294 J^3 + 0,00279 J K^2.$$

Les nombres d'ondes soulignés correspondent à des raies isolées ou au centre de gravité de raies assez rapprochées pour former une bande encore fine.

Nous voyons que, pour les raies $J''=14$ et $J''=15$, nous trouvons sensiblement la même structure que Randall et un assez bon accord avec la théorie.

Pour les raies $J''=16$, $J''=17$ et $J''=18$, qui n'avaient pas été étudiées, l'accord est assez satisfaisant. Compte tenu des difficultés expérimentales et de la résolution de l'appareil, il est particulièrement bon pour la raie $J''=17$, tant pour la position des composantes, que pour leur intensité.

Par contre, l'absorption observée entre les raies 14 et 15 et 15 et 16, cette dernière assez importante, reste encore inexpliquée.

Rappelons que cette structure fine provient des J valeurs de $K (K=0$ à $K=J-1)$ — nombre qui quantifie le moment cinétique suivant l'axe de symétrie de la molécule — et de l'effet dit de tunnel (passage de l'atome d'azote à travers le plan des atomes d'hydrogène) qui provoque un dédoublement des niveaux d'énergie, portant ainsi à 2 J le nombre des composantes de chaque raie. Dans l'infrarouge très lointain, elles se répartissent en un doublet dissymétrique; mais, dans la région qui nous intéresse, les deux systèmes chevauchent et forment les larges bandes observées avec une faible résolution.

(1) A. Hadni, *Comptes rendus*, **236**, 1953, p. 1761.

(2) D. M. Dennison, Z. I. Slawsky, *J. Chem. Phys.*, **7**, 1939, p. 509.

(3) H. M. Randall, H. M. Foley, *Phys. Rev.*, **59**, 1941, p. 171.

$J'' = 14$ ($\nu = 274$ cm^{-1}).

ν calc.	ν obs., 1[er] ordre.		ν Randall.
270,8 (F)	270,8 (AF)	270,1 (AF)	270,3 (F)
272 (AF)			272,6 (F)
273 (AF)	273 (AF)		
273.6 (AF)			273,4 (F)
274,3 (f)	274,5 (F)	274,2 (F)	
275 (AF)			275 (F)
276,1 (F)	276,7 (F)	277,2 (F)	276,5 (F) 277,6 (f)
277,2 (AF)			
278,4 (f)		278,7 (tf)	278,4 (f)
?	282,7 (tf) 285 (f)	280,2 (f) 281,4 (f) 284,8 (AF)	

$J'' = 15$ ($\nu = 292$ cm^{-1}).

ν calc.	1[er] ordre ν obs.	2[me] ordre ν obs.	ν Randall.
288,7 (F)	288,2 (F)	287,5 (F)	288,36 (TF)
289,8 (F)	290,9 (AF)	289,6 (AF)	
290,9 (AF)			
291,8 (AF)	292,2 (AF)	291,4 (f)	
292,5 (AF)			
293,4 (F)	293,6 (F)	294 (TF)	293,46 (TF) 294,40 (TF)
294.6 (TF)	294,4 (tf)		
295,7 (TF)			
296,7 (F)	296,5 (f)	297,7 (AF)	297,30 (f)
297,9 (AF)	297,7 (tf)		
?	301,8 (AF)	300 (tf) 302,1 (AF) 304,7 (F)	

$J'' = 16$ ($\nu = 312$ cm^{-1}).

ν calc.	ν obs. 1[er] ordre.	ν obs. 2[me] ordre.
306,6 (tf)		306,3 (f)
307,8 (f)	307,6 (AF)	307,8 (f)
309 (tf)		
309,8 (f)	310,7 (F)	310 (f)
311,2 (F)		
312,7 (TF)	312,7 (TF)	312,8 (TF)
313,9 (TF)		
315 (F)		315 (AF)
316,25 (TF)	316,8 (F)	316,8 (AF)
317,5 (F)		

$J'' = 17$ ($\nu = 334$ cm^{-1}).

ν calc.	ν obs. 1[er] ordre.	ν obs. 2[me] ordre.
324,6 (AF)	323,4 (TF)	323,9 (TF)
326 (TF)	327 (TF)	328 (TF)
327,4 (TF)		
328,7 (F)	329,5 (AF)	330,5 (F)
330 (TF)		
331,2 (TF)	332,5 (AF)	332,9 (TF)
333 (TF)		
334 (F)	334,1 (F)	
335 (AF)		
336,2 (AF)	337,3 (f)	336,6 (f)
337,6 (f)		
		338,5 (tf)

$J'' = 18$ ($\nu = 356$ cm^{-1}) [1].

ν calc.	ν obs. 1[er] ordre.	ν obs. 2[me] ordre.
341,4 (f)	343,3 (AF)	341,8 (F)
342,5 (AF)		
343,3 (AF)		
344 (AF)		344,2 (F)
345 (AF)		
346,2 (AF)	347,5 (AF)	347,5 (TF)
347,1 (AF)		
348,2 (F)		
349,5 (F)		
350,7 (F)	351,4 (TF)	350,3 (tf) 352,5 (AF)
352,2 (TF)		
353,6 (TF)		
355,2 (F)	355,7 (F)	354,6 (F)
356,7 (AF)		

[1] Ce nombre représente probablement la position du centre de gravité des raies $J''=18$ et $J''=19$ dont les bords sont séparés de quelques cm^{-1} seulement.

PHOTOÉLECTRICITÉ. — *Sur l'évolution de la photocathode « césium sur argent oxydé » au cours du traitement thermique.* Note (*) de M. **Vladimir Schwetzoff**, présentée par M. Eugène Darmois.

On sait que les propriétés électroniques, telles que, en particulier, l'émission photoélectrique, l'émission thermoionique et l'émission électronique secondaire, d'une « couche complexe » de nature donnée dépendent de la *structure* de cette couche, cette structure pouvant d'ailleurs évoluer sous l'influence de facteurs physico-chimiques. L'étude corrélative de l'évolution de ces propriétés renseigne sur l'évolution de la structure.

Ainsi, l'émission photoélectrique dans le visible a été étudiée en corrélation d'une part avec l'émission secondaire ([1]), ([2]) et d'autre part avec l'émission thermique ([3]). Mais cette dernière étude a été faite par une méthode qui, à notre avis, ne permet pas de bien déterminer la phase de l'évolution, car les facteurs « temps » et « température » y interviennent simultanément. Aussi avons nous repris l'étude de l'émission thermique (mais à température constante) en corrélation avec l'émission photoélectrique étendue jusque dans l'*ultraviolet*.

Dans une de nos précédentes Notes ([4]) nous avons comparé les caractéristiques spectrales (jusqu'à 1500 Å) de deux photocathodes du type « césium sur argent oxydé » dont l'une, désignée par $AgOCs_1$, a été sensibilisée par la méthode classique où l'on arrête l'étuvage au moment du passage par le maximum de sensibilité, alors que l'autre, $AgOCs_2$, a été délibérément soumise à un étuvage plus prolongé. Nous avons montré par ailleurs ([5]), ([6]) sur des multiplicateurs d'électrons que ce traitement a pour effet de réduire l'émission thermique (vers 10^{-14} A/cm^2) sans nuire à l'émission secondaire ($\delta = 3,5$ à 160 V). Nous croyons maintenant utile de publier ici d'une façon plus complète l'évolution des propriétés de ces photocathodes au cours de l'étuvage (à 185° C).

La figure montre, pour la cathode $AgOCs_2$, la variation du courant thermique I_0 et des courants photoélectriques dus d'une part à la lumière d'une lampe à filament sous-volté (donc à prépondérance de rouge) : soit I_F et d'autre part à la lumière d'une lampe à hydrogène dont on isole une bande spectrale comprise entre la limite de transparence de l'air (1850 Å) et celle

(*) Séance du 20 juillet 1953.

([1]) A. Dobrolubski, *Phys. Z. Sowjet.*, **10**, 1936, p. 242.

([2]) P. Timofeew et A. Piatnitzki, *Phys. Z, Sowjet.*, **10**, 1936, p. 518.

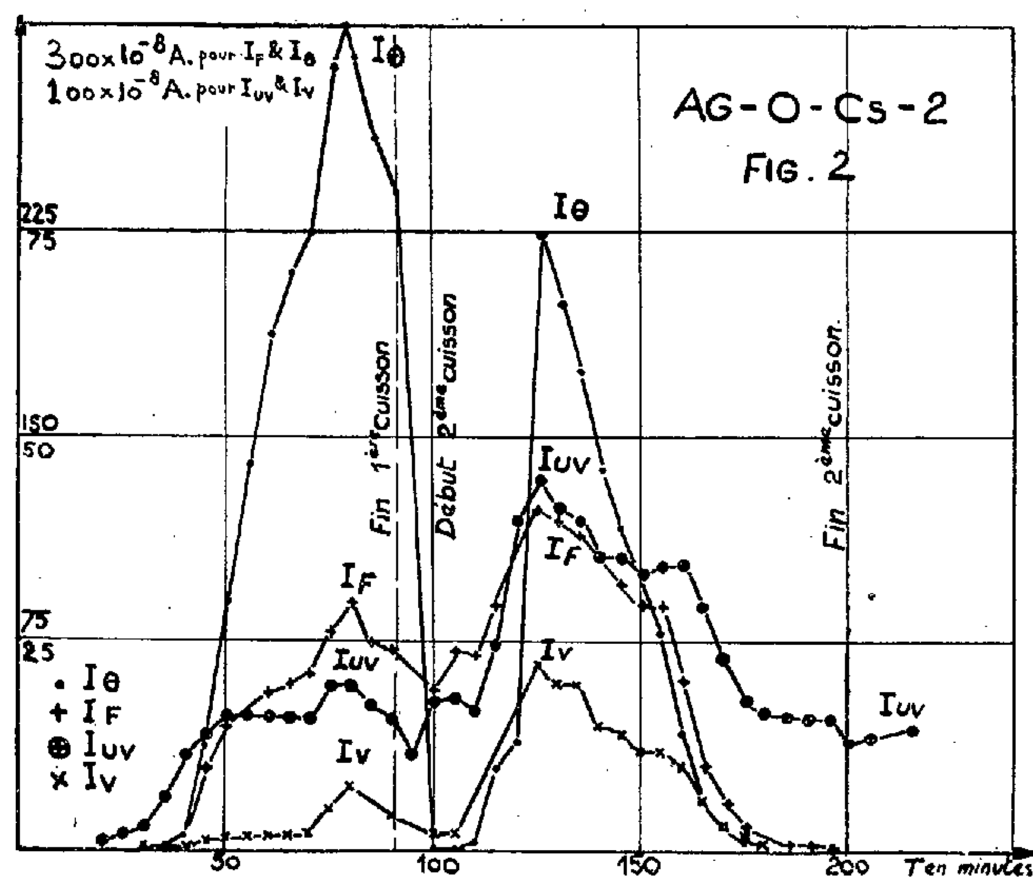
([3]) R. Suhrmann et F. W. Dehmelt, *Z. Phys.*, **118**, 1942, p. 677.

([4]) V. Schwetzoff et Mme S. Robin, *Comptes rendus*, **234**, 1952, p. 316.

([5]) V. Schwetzoff, Mme S. Robin et B. Vodar, *Comptes rendus*, **234**, 1952, p. 426.

([6]) V. Schwetzoff, *Thèse Ingénieur-Docteur*, Paris, mars 1953.

d'un filtre en verre (3 000 Å environ), soit : I_{UV} pour la bande 1850-3 000 Å et I_V pour la bande de $\lambda > 3\,000$ Å. La première cuisson est conduite de la façon habituelle; par contre, la seconde cuisson, qui se fait après la suppression de la réserve de césium, est prolongée jusqu'à disparition non seulement de l'émission thermique, mais aussi de l'émission photoélectrique dans le visible.



On observe que :

1° Le rayonnement ultraviolet est le premier à donner une réponse photoélectrique;

2° l'évolution de tous les courants est assez semblable jusqu'au passage (simultané d'ailleurs) par le deuxième maximum, après quoi c'est le courant thermique qui décroît le plus vite; la décroissance de I_F et de I_V est moins rapide, mais c'est le courant qui est dû au rayonnement ultraviolet qui décroît le plus lentement pour *se stabiliser à un palier* où on le retrouve après refroidissement alors que les autres courants ont pratiquement *disparu*.

Il manque malheureusement à notre tableau l'évolution de *l'émission secondaire*, mais, en rapprochant nos résultats de ceux des auteurs cités, nous pouvons conclure qu'ils confirment l'hypothèse émise, mais très mal vérifiée, par Dobrolubski sur le parallélisme entre l'émission secondaire et la sensibilité photoélectrique dans *l'ultraviolet*.

Du point de vue pratique, nous pouvons conclure que :

1° les couches complexes ainsi obtenues présentent, de façon reproductible, une émission thermique faible (de l'ordre de 10^{-14} A/cm²);

2° leur émission secondaire a une valeur normale ($\delta = 3,5$ à 160 V);

3° le meilleur rapport signal sur bruit thermoionique doit être recherché, même pour des cathodes *destinées au visible*, par l'arrêt du chauffage dans la

région de *décroissance* des courants, au lieu du maximum comme il a été préconisé jusqu'ici; c'est sans doute pour cette raison que les résultats obtenus auparavant avec ces couches ont été si peu reproductibles et peu satisfaisants, amenant leur délaissement [7]. Si l'on s'intéresse à la région voisine du seuil de la cathode, on cherchera à obtenir par ce procédé une couche présentant le plus grand travail de sortie thermoionique Ψ pour le plus faible travail de sortie photoélectrique Φ (on sait en effet que pour les couches complexes on a $\Psi < \Phi$).

DÉCHARGE DANS LES GAZ. — *Sur la décharge entre pointe positive et plan dans l'air comprimé.* Note (*) de MM. **Michel Toitot** et **André Boulloud**, transmise par M. Louis Néel.

L'étincelle électrique entre pointe positive et plan dans l'air comprimé peut être précédée de courants relativement importants à des pressions de plusieurs dizaines d'atmosphères à condition d'employer des pointes suffisamment fines L'étude de ces courants montre qu'ils sont dus soit à l'effet couronne classique, soit à une décharge obscure résultant de l'émission de la cathode.

On sait depuis les travaux de Goldman et Wul [1] et d'autres auteurs [2], [3], [4], [5], [6] que dans l'air comprimé et plus généralement dans les gaz ou mélanges de gaz où se forment des ions négatifs, le potentiel disruptif entre pointe positive et plan passe, lorsque la pression croît, par un maximum puis par un minimum relatifs. On avait observé jusqu'ici que l'effet couronne n'existait plus aux pressions supérieures à celle correspondant à ce minimum, les courbes représentant les variations du potentiel disruptif et du seuil de l'effet couronne avec la pression venant se confondre.

Lorsqu'on emploie des pointes suffisamment fines, constituées pratiquement par des fils de petit diamètre (inférieur à 0,2 mm) dont l'extrémité a été « formée » par passage répété d'étincelles, nous avons au contraire mis en évidence, aux pressions supérieures au minimum du potentiel disruptif, le passage avant l'étincelle d'un courant pouvant atteindre dans certains cas plusieurs dizaines de microampères. Son étude à l'aide de

---

(7) G. E. Kron, *Astroph. J.*, 115, 1952. p. 1.

(*) Séance du 15 juillet 1953.

(1) I. Goldman et B. Wul, *Tech. Phys. U. R. S. S.*, 1, 1935, p. 497 et 3, 1936, p. 16; I. Goldman, *ibid.*, 5, 1938, p. 355.

(2) H. C. Pollock et F. S. Cooper, *Phys. Rev.*, 56, 1939, p. 170.

(3) G. G. Hudson, *Phys. Rev.*, 55, 1939, p. 1122.

(4) A. H. Howell, *Elect. Eng.*, 58, 1939, p. 193.

(5) B. Gänger, *Arch. Elektr.*, 34, 1940, p. 633.

(6) T. R. Foord, *Nature*, 166, 1950, p. 688.

l'oscillographe cathodique montre qu'il peut être dû à deux causes différentes :

— d'une part une décharge couronne classique, accompagnée de phénomènes lumineux, et dont la caractéristique courant-tension est reproductible, au moins en ce qui concerne le régime de décharge permanente;

— d'autre part une émission de la cathode se manifestant surtout aux fortes pressions et donnant lieu à un courant peu reproductible non accompagné de phénomènes lumineux.

Lorsque, suivant la pression, les deux phénomènes se présentent avec le même dispositif d'électrodes, les courbes représentant la tension en fonction de la pression pour un même courant présentent des discontinuités correspondant au changement de régime.

Plus la pointe utilisée est fine, plus le domaine de l'effet couronne s'étend vers les pressions élevées. Toutefois, les pointes très aiguës, si elles donnent lieu à de forts courants, n'ont qu'une existence éphémère : la décharge elle-même régularise l'extrémité d'un fil coupé en biseau (d'où l'emploi d'étincelles répétées pour obtenir un profil reproductible) et les fils très fins disparaissent après quelques étincelles.

Les deux régimes de décharge ont pour effet de relever le potentiel disruptif. Dans le cas de l'émission de la cathode, ce relèvement résulte de l'accroissement considérable du retard disruptif résultant du rétrécissement de la zone d'ionisation par chocs située devant la pointe en raison à la fois de la très grande divergence du champ électrique et de la réduction du libre parcours moyen des électrons accompagnant l'augmentation de la pression. En outre, par suite de l'existence d'une vaste région à champ faible, les électrons issus de la cathode ou formés dans le gaz donnent naissance à des ions négatifs avant de parvenir aux abords de la pointe. La probabilité pour qu'il se trouve un électron libre au voisinage de cette dernière est ainsi très faible. L'oscillographe ne révèle alors la présence de canaux prédisruptifs (« streamers ») que temporairement après une étincelle et à des tensions inférieures à l'amorçage de celle-ci. Canaux prédisruptifs et réallumages semblent alors dus à la présence d'atomes métastables qui libéreraient des électrons germes en des points favorables.

Le passage de courants prédisruptifs de plusieurs microampères alors que le champ sur la cathode est inférieur à 10^5 V/cm ne peut être attribué à la seule émission froide et l'on est conduit à envisager un mécanisme plus efficace, sans doute un renforcement de cette dernière par l'accumulation d'ions positifs sur un film isolant à la surface de la cathode [7].

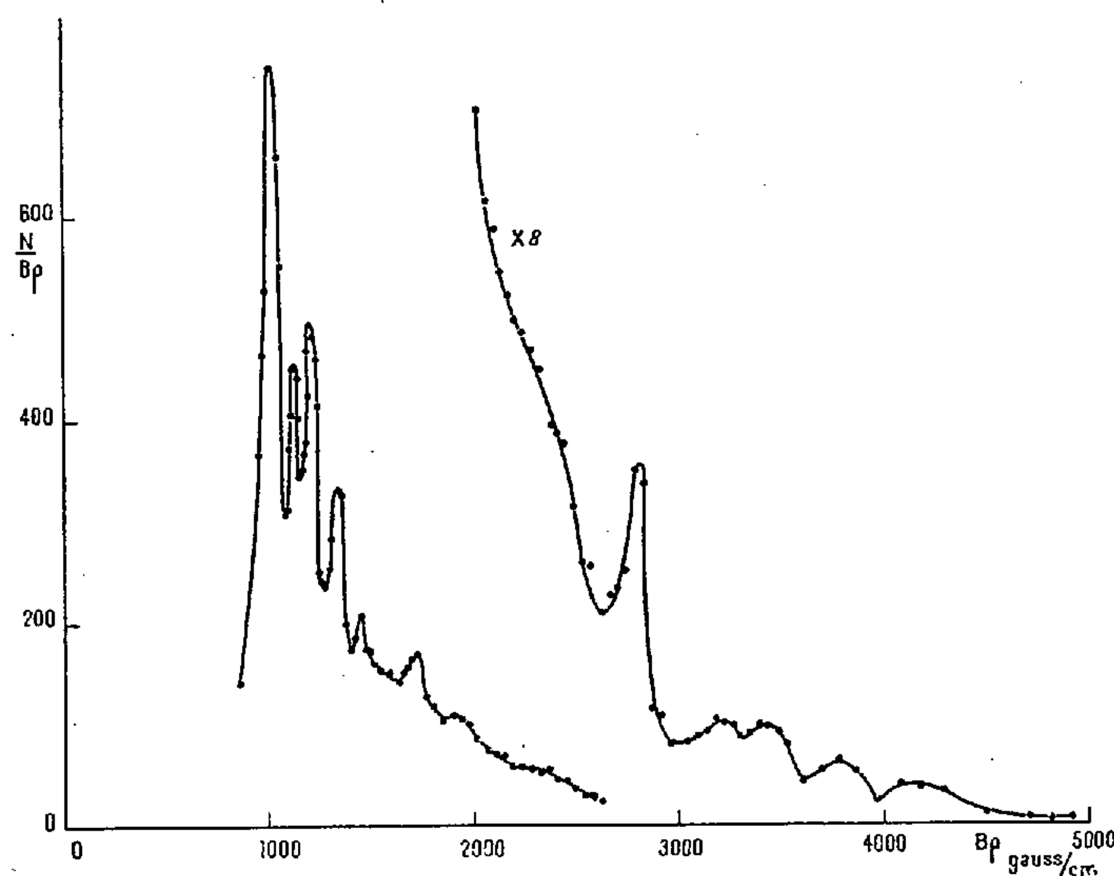
---

[7] F. Llewellyn Jones et C. G. Morgan, *Proc. Roy. Soc.*, 218, 1953, p. 88.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Préparation de* UZ(^{234}Pa) *et étude de son rayonnement* β. Note (*) de M. **Georges Bouissières**, Mme **Nadine Marty** et M. **Jean Teillac**, présentée par M. Frédéric Joliot.

Séparation UZ-UX_1 par le thénoyl-trifluor-acétone en solution benzénique. Étude à l'aide d'un spectromètre à lentille magnétique à image intermédiaire des raies de conversion et du spectre β émis par UZ.

Les rayonnements β et γ de UZ ont déjà été étudiés par Lecoin (1) et Bradt et Scherrer (2); ces derniers auteurs signalent l'existence d'un spectre complexe dont les énergies maxima sont de 0,45 et environ 1,2 MeV ainsi que deux raies γ d'environ 0,75 et 0,85 MeV. Nous avons repris l'étude de ces rayonnements au moyen d'un spectromètre à lentille magnétique à image intermédiaire du type Slätis-Siegbahn (3), avec des sources à grande activité spécifique préparées de la façon suivante :



On part d'une solution d'une dizaine de kilogrammes de nitrate d'uranyle dans l'éther dont on extrait UX_1 par agitation avec un petit volume d'eau. La majeure partie du nitrate d'uranyle que contient la solution de UX_1 ainsi obtenue, est ensuite éliminée par extraction continue avec l'éther à l'aide d'un appareil similaire à celui décrit par Heberling (4). Pour faciliter l'extrac-

(*) Séance du 15 juillet 1953.

(1) *J. Phys. Rad.*, 9, 1938, p. 81.

(2) *Helv. Phys. Act.*, 18, 1945, p. 405.

(3) H. Slätis et K. Siegbahn, *Ark. f. Fys.*, 1, 1949, p. 339.

(4) J. B. Herbeling et N. H. Furman, Report A. 1068, 1945.

tion, la solution est additionnée de $HNO_3(N)$ et de nitrate d'ammonium jusqu'à saturation. Le nitrate d'ammonium qui est un bon relarguant du nitrate d'uranyle ([5]) n'affecte pas l'extraction de Th ([6]). UX_1 reste dans la phase aqueuse. Quand la solution ne contient plus qu'une faible quantité d'urane, on arrête l'extraction et l'on précipite, par addition de NH_4OH, l'uranate d'ammonium qui entraîne UX_1. Après avoir dissous le précipité dans HCl dilué et amené la solution à pH 1, on achève la purification en extrayant UX_1 par le T. T. A. (thénoyl-trifluor-acétone) en solution benzénique 0,25 M ([7]). On termine par une agitation avec HCl 6N pour remettre UX_1 (environ 0,75 mc) en solution aqueuse.

UZ est extrait périodiquement de cette solution avec une solution benzénique de T. T. A. 0,25 M ([7]). La phase organique est lavée plusieurs fois avec HCl 6N puis agitée avec HF à 2 % ([7]). On obtient finalement une solution fluorhydrique de UZ que l'on concentre et la dernière goutte est évaporée sous une lampe à infrarouge sur un film de LC 600.

Nous avons utilisé, pour le domaine des grandes énergies (> 300 keV), des sources dont l'épaisseur correspondait à 8 mg/cm² et un pouvoir de résolution du spectromètre de 4 % ; pour les énergies plus faibles, l'épaisseur des sources était réduite à 4 mg/cm² et le pouvoir de résolution ramené à 2,5 %. On utilisait un compteur à fenêtre de mica de 3,5 mg/cm² transmettant des électrons d'énergie supérieure à 60 keV. Les résultats obtenus sont représentés par la figure 1. Nous avons résumé dans le tableau suivant les données concernant les raies de conversion et indiqué leur attribution probable.

	Énergie des raies de conversion	Attribution.			Énergie des raies de conversion	Attribution.	
βρ (gauss/cm).	(keV).	Niveau de l'atome de U.	Énergie du photon (keV).	βρ (gauss/cm).	(keV).	Niveau de l'atome de U.	Énergie du photon (keV).
1010±10	83±1,5	L (?)	104 (?)	1910±20	256± 3	L	277
1120±10	105±1,5	L (?)	126 (?)	2830±30	479± 8	K	595
1200±10	114±1,5	K	230	3240±20	586± 5	L	607
1350±10	140±1,5	L (?)	161 (?)	3450±30	642± 8	K	758
1450±10	160±2	K	276	3800±30	737± 8	KL	853 et 758
1720±15	215±3	L	236	4160±40	836±10	L	857

La décomposition du spectre total en spectres partiels est peu précise en raison du grand nombre de raies de conversion et de la faible intensité des sources. Nous avons observé un spectre dont l'énergie maximum est voisine

---

([5]) F. HECHT et A. GRUNWALD, *Mikrochemie ver Mikrochem. Acta*, **30**, 1943, p. 279.

([6]) BOCK et BOCK, *Z. Anorg, Chem.*, **263**, 1950, p. 146.

([7]) Pour l'extraction de Th et Pa par le TTA, *voir* : HAGEMANN, *J. Amer. Chem. Soc.*, **72**, 1950, p. 768; *Chemical Proc. used at Berkeley*, AECD 2738; J. DANON et C. FERRADINI, *Comptes rendus*, **234**, 1952, p. 1361.

de 0,5 MeV dans 75 % des désintégrations. La composante plus énergique peut être attribuée, soit à un spectre ayant une énergie maximum de 0,98 MeV, soit à deux spectres de 1,35 et 0,9 MeV dont les intensités respectives sont de l'ordre de 7 % et 18 %; l'observation du spectre le plus énergique (E_{max} 1,35 MeV) est peu sûre en raison de la présence d'une très petite quantité d'$U(X_1+X_2)$.

Nos résultats sont en grande partie en accord avec le travail de Bradt et Scherrer ([2]); en particulier on retrouve un niveau vers 850 keV ([8]), présent aussi dans la désintégration $UX_2 \rightarrow UII$ mais on peut affirmer l'existence de niveaux d'énergie beaucoup plus faible. Une étude précise dans le domaine des énergies inférieures à 100 keV doit permettre de détecter des rayonnements γ d'énergie plus basse.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude par spectrographie infrarouge d'une bœhmite et de ses produits de déshydratation.* Note de MM. **Léon Orsini** et **Marc Petitjean**, présentée par M. Paul Pascal.

Les récents travaux de Lecomte et ses collaborateurs ([1]) ont montré l'intérêt de la spectrographie infrarouge en chimie minérale pour l'étude de réactions à l'état solide. En permettant de déterminer les fréquences de vibration et de rotation des groupements atomiques à l'intérieur d'un réseau cristallin, cette technique complète les données de la diffraction des rayons X sur les modifications structurales des minéraux au cours de leurs évolutions chimiques.

Nous avons utilisé la spectrographie infrarouge en vue de compléter les études faites par Prettre, Imelik, Blanchin ([2]) et l'un de nous ([3]) sur les hydrates d'alumine. Les travaux résumés dans la présente Note se limitent au cas d'une bœhmite bien cristallisée. Les examens ont été faits dans la région 6-14 μ à l'aide d'un spectrophotomètre Beckmann I. R. 2 auquel est adapté un enregistreur Brown. La méthode des poudres ([4]) nous a permis d'obtenir de très bons spectres infrarouges dont des exemples d'enregistrement sont donnés ici (courbes I à IV).

La courbe thermogravimétrique de déshydratation de la bœhmite ([3]) avait montré que la dissociation est négligeable au-dessous de 300° C et qu'à 400° sous 750 mm s'observe un important départ d'eau conduisant

---

([8]) P. H. Stoker, M. Heerschap et Ong Ping Hok, *Physica*, **19**, 1953, p. 433.

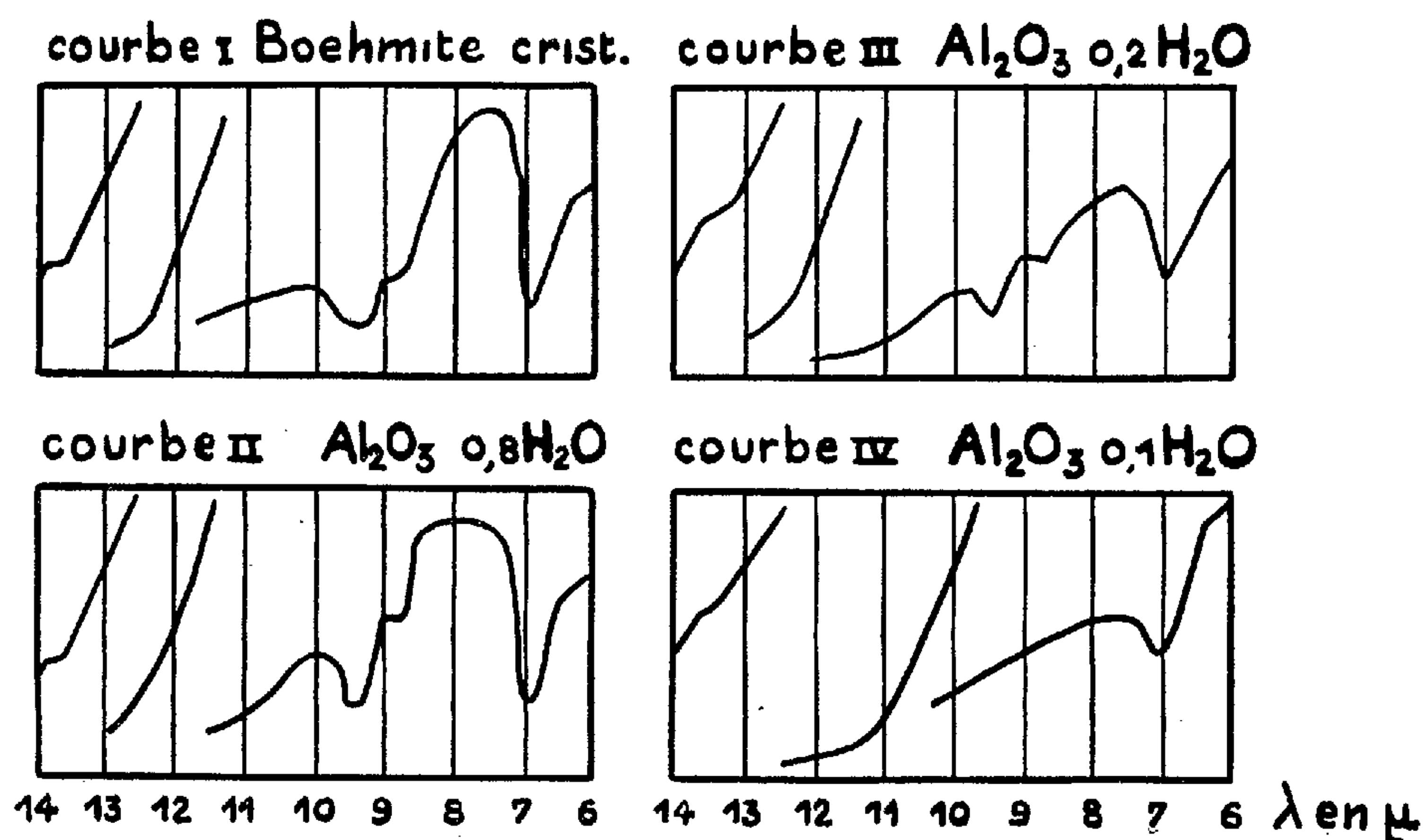
([1]) J. Lecomte, *J. Phys. Rad.*, 6, 1945, p. 22; *Bull. Soc. Chim.*, **15**, 1948, p. 764; Cl. Duval et J. Lecomte, *Bull. Soc. Chim.*, **20**, 1953, p. 203.

([2]) *Comptes rendus*, **233**, 1951, p. 1029 et 1106; **236**, 1953, p. 1025.

([3]) B. Imelik, M. Petitjean et M. Prettre, *Comptes rendus*, **236**, 1953, p. 1278.

([4]) J. Lecomte, *Cahiers de Physique*, n° **17**, 1943, p. 1; J. Lecomte et R. Freymann, *Comptes rendus*, **208**, 1939, p. 1401.

dans un très faible intervalle de température à une alumine pratiquement anhydre. L'étude aux rayons X avait mis en évidence la formation d'une phase anhydre dès le début de la déshydratation. Au fur et à mesure que la teneur en eau diminue, la bœhmite est remplacée par une alumine η bien organisée. A partir de la composition Al_2O_3, 0,1 H_2O, les clichés de rayons X ne présentent plus les raies de la bœhmite.



Le spectre infrarouge de la bœhmite (courbe I) comprend deux parties. Entre 6 et 10,5 μ s'observent trois raies : 6,9 μ fine et très intense, 8,7 μ d'intensité moyenne mais aussi fine, 9,25 μ très large et très intense. Les raies 6,9 et 8,7 μ sont séparées par une zone de transmission quasi totale. Dans la deuxième région (10,5-14 μ) l'absorption croît rapidement et régulièrement, mais un palier dans la courbe enregistrée révèle encore un maximum d'absorption à 13,5 μ environ.

Entre les compositions Al_2O_3, 0,8 H_2O et Al_2O_3, 0,2 H_2O (courbes II et III) le spectre des différents échantillons garde le même aspect. Cependant les raies de la bœhmite deviennent de moins en moins intenses à mesure que progresse la déshydratation. De plus, dès la composition Al_2O_3, 0,8 H_2O les échantillons présentent une absorption mal définie située vers 11 μ qui s'intensifie avec la déshydratation.

Le spectre de l'échantillon de composition Al_2O_3, 0,1 H_2O (courbe IV) ne présente plus les raies 8,7 et 9,25 μ. Il y est observé une faible absorption à 13,5 μ, une absorption très forte à 11 μ et une raie à 6,9 μ qui se distingue par son intensité de la raie de la vapeur d'eau située dans cette région. Ce spectre est identique à celui de l'échantillon anhydre obtenu par chauffage jusqu'à 900°.

L'apparition de l'absorption vers 11 μ pour la composition $Al_2O_3,0,8H_2O$ est liée à la formation d'alumine η mise en évidence par la diffraction des rayons X. Le produit final de la déshydratation ainsi que les alumines anhydres obtenues par calcination d'autres hydroxydes d'aluminium en cours d'étude présentent tous cette absorption.

Les raies 6,9 et 13,5 μ ne subissent qu'une diminution d'intensité du fait de la déshydratation et semblent devoir être attribuées en partie aux vibrations de la chaîne Al_2O_3. Elles ont été observées par Duval et Lecomte (5) dans le spectre du diaspore.

Par contre, les absorptions à 8,7 et 13,5 μ sont incontestablement liées à la structure bœhmite. Elles n'existent pas dans le spectre infrarouge du diaspore et elles disparaissent du spectre des produits de dissociation de la bœhmite lorsque les diagrammes de diffraction X de ces produits cessent de présenter les raies caractéristiques de la phase bœhmite. Ces faits permettent d'attribuer ces deux raies aux vibrations de déformation des groupements oxhydriles de la bœhmite.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les phosphates de silicium.*

Note de MM. **André Boullé** et **Robert Jary**, transmise par M. Pierre Jolibois.

Dans une Note précédente (1) nous avons décrit les résultats obtenus dans l'étude des corps préparés à partir de mélanges en proportions variables de solutions d'acide phosphorique et de silice colloïdale. En particulier, nous avons :

1° montré que les composés pour lesquels le rapport $P_2O_5/SiO_2 = 1$, déjà étudiés par Hautefeuille (2), pouvaient se présenter sous deux formes cristallines, l'une — variété (*a*) — stable seulement au-dessous de 180°, l'autre — variété (*b*) — provenant du chauffage de la précédente au-dessus de 180°;

2° mis en évidence un nouveau composé pour lequel le rapport $P_2O_5/SiO_2 = 0,66$ et caractérisé également par son spectre X : variété (*c*).

L'ensemble de nos observations nous a conduits à considérer ces corps comme de véritables phosphates de silicium; cette hypothèse a été vérifiée grâce à l'identification des phosphates d'argent obtenus lors de l'attaque des produits par le nitrate d'argent fondu (p. f. = 208°) suivant un mode opératoire mis au point avec les ortho- et pyrophosphates de sodium.

On attaque par un excès de nitrate d'argent un poids connu du corps, par exemple $P_2O_7Na_4$; le mélange est maintenu quelques heures à 230°, jusqu'à

(5) *Bull. Soc. Chim*, **8**, 1941, p. 713.

(1) A. Boullé et R. Jary, *Comptes rendus*, **237**, 1953, p. 161.

(2) *Comptes rendus*, **96**, 1883, p. 1052 et **99**, 1884, p. 789.

cessation de dégagement de vapeurs nitreuses; dans ces conditions, la réaction est presque totale et le nitrate d'argent ne subit pas de décomposition. Après refroidissement, la masse est reprise par l'eau pour éliminer NO_3Ag en excès et éventuellement $P_2O_7Na_4$ non attaqué. La fraction insoluble est identifiée par son spectre X, qui est celui de $P_2O_7Ag_4$, et par son analyse chimique : après dissolution dans NO_3H dilué et précipitation de l'argent à l'état de ClAg, l'acide phosphorique est dosé sous forme de phosphomolybdate d'ammonium; on trouve ainsi un rapport $P_2O_5/Ag_2O = 0{,}5$ qui caractérise le pyrophosphate neutre.

Dans le cas des composés étudiés ($P_2O_5 - SiO_2$), le même mode opératoire doit être appliqué avec certaines précautions. Tout d'abord, nous avons vérifié que la silice ne réagit pas, à la température de l'expérience, pour donner du silicate d'argent insoluble. Ensuite, la facilité d'attaque des produits par le nitrate d'argent fondu dépend de leur température de préparation. Aussi, après reprise par l'eau, il peut rester dans la partie insoluble, outre le phosphate d'argent cristallisé et la silice amorphe, du produit initial non attaqué. L'identification par les rayons X du phosphate d'argent formé, constituant principal du mélange, demeure toujours facile, mais son analyse est entachée d'erreur. En effet, la reprise de ce mélange par l'acide nitrique dilué provoque, outre la dissolution du phosphate d'argent, l'hydrolyse de la fraction inaltérée du composé étudié : de ses deux constituants, SiO_2 reste insoluble tandis que P_2O_5 passe en solution à l'état d'acide phosphorique. La valeur du rapport P_2O_5/Ag_2O se trouve alors faussée par la présence de cet excès de P_2O_5 qu'il est possible de calculer : représentons momentanément le composé étudié par la formule $xP_2O_5, ySiO_2$; après attaque, on devrait recueillir un précipité : $xP_2O_5, nxAg_2O + ySiO_2$, dont le poids est celui du produit de départ augmenté de $nxAg_2O$ [3]; de la différence entre l'augmentation de poids attendue ($nxAg_2O$) et celle effectivement constatée on déduit la quantité de produit initial qui n'a pas réagi; le poids de P_2O_5 correspondant ne doit pas intervenir dans le calcul du rapport P_2O_5/Ag_2O.

Ainsi appliqué aux composés anhydres déjà mis en évidence [caractérisés par les spectres X (*b*) et (*c*) antérieurement décrits [1]], notre mode opératoire a conduit à des précipités argentiques pour lesquels les rapports P_2O_5/Ag_2O sont respectivement égaux à 0,33 et 0,5 tandis que les spectres X sont identiques respectivement à ceux de PO_4Ag_3 ($P_2O_5/Ag_2O = 0{,}33$) et de $P_2O_7Ag_4$ ($P_2O_5/Ag_2O = 0{,}5$). Dans ces conditions, nous pensons qu'il convient de considérer les composés étudiés comme des phosphates de silicium de formules :

$(PO_4)_4Si_3$ orthophosphate neutre ($2P_2O_5.3SiO_2$—$P_2O_5/SiO_2 = 0{,}66$).

P_2O_7Si pyrophosphate neutre ($P_2O_5.SiO_2$—$P_2O_5/SiO_2 = 1$).

---

(3) *n* prenant les valeurs 2 ou 3 suivant la nature du phosphate d'argent formé.

Quant au composé correspondant également au rapport $P_2O_5/SiO_2 = 1$ mais stable seulement au-dessous de 180° — forme cristalline (*a*) —, il ne pouvait être étudié de la même manière sans se transformer, ainsi que nous l'avons dit, en la forme cristalline (*b*) que nous considérons maintenant comme un pyrophosphate P_2O_7Si. Mais il n'est pas exclu d'envisager qu'il s'agit d'un orthophosphate monoacide $(PO_4H)_2Si$ donnant par chauffage le pyrophosphate neutre identifié. Cette transformation ne peut être suivie par pesées car, dans les conditions de préparation ($t < 180°$), l'acide phosphorique et la silice ne sont pas totalement combinés et le produit retient des quantités d'eau variables.

De toutes manières, l'existence des composés $(PO_4)_4Si_3$ et P_2O_7Si semble bien établie; le caractère métallique du silicium s'y manifeste nettement avec sa valence 4 la plus fréquente.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la formation de graphite par décomposition catalytique de l'oxyde de carbone.* Note de M. **Bernard Fleureau**, présentée par M. Pierre Jolibois.

Nous avons déjà montré que la décomposition de l'oxyde de carbone sur un catalyseur au fer, provenant de la réduction de l'oxyde ferrique Fe_2O_3 par l'hydrogène, commence vers 450° [1]. Le carbone formé au cours de cette réaction possède une structure graphitique, comme l'a déjà montré U. Hofman en 1928 [2].

Utilisant le rayonnement monochromatique $K\alpha$ du cobalt nous avons obtenu les clichés de rayons X du carbone préparé sur du fer ayant subi l'action de l'oxyde de carbone pur à des températures comprises entre 500 et 1200°. Dans tous les cas, nous avons le spectre du graphite.

C'est à 500° que la vitesse de formation est la plus grande. Au départ de 10 mg de fer, provenant de la réduction de Fe_2O_3 à 500° par H_2, nous avons obtenu environ 1 g de graphite après 100 h de passage de CO à une vitesse d'environ 50 cm³/mn. En traitant ce graphite par le chlore à 1000°, il est possible d'abaisser la teneur en fer à moins de 2 ‰. On obtient donc ainsi à basse température un graphite très pur exempt de bore.

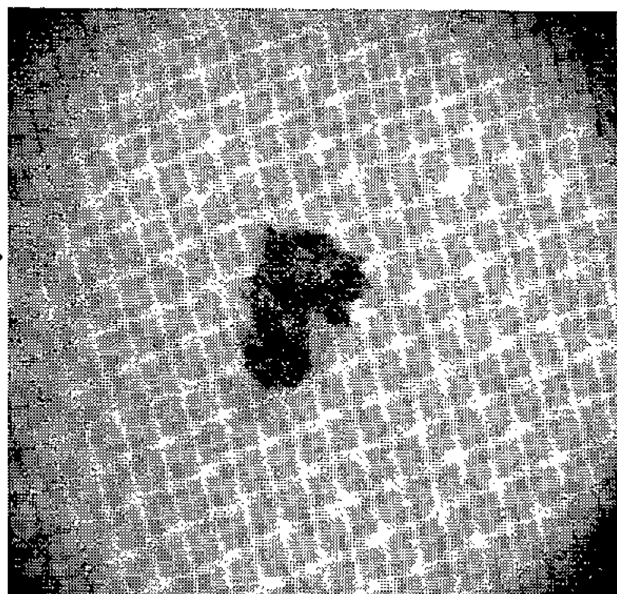
R. E. Franklin [3] a montré qu'il était possible de connaître le degré de graphitisation d'un carbone graphitique d'après la largeur de la raie (002) du graphite et la position de son maximum de diffraction. Nous avons comparé au microphotomètre les clichés du graphite obtenu par décomposition de l'oxyde de carbone à 500° et du graphite naturel utilisé pour la pile atomique de Châtillon. La raie (001) du quartz sert d'étalon. Dans les deux cas la raie (002)

---

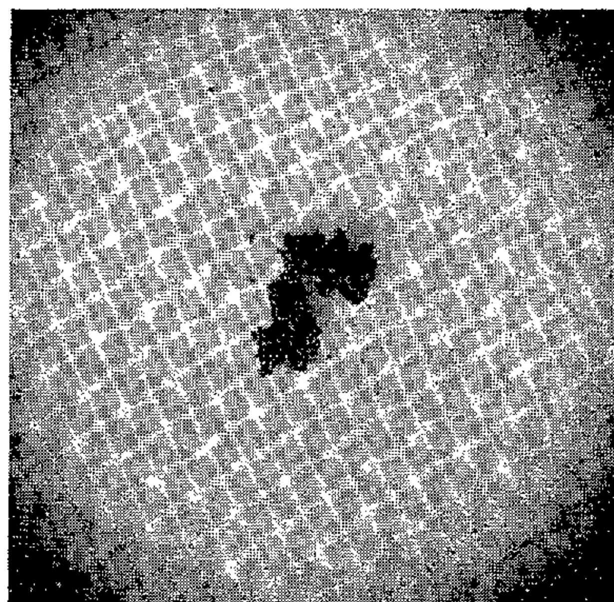
(1) U. Hofman, *Ber. Gl.*, 1928, p. 1180.
(2) Fleureau et Sancelme, *Comptes rendus*, 235, 1952 p. 801.
(3) *Acta Crist.*, 4, 1951, p. 253.

est très fine et occupe par rapport à la raie (001) du quartz la même position : nous pouvons donc conclure que le graphite obtenu a un taux de graphitisation élevé.

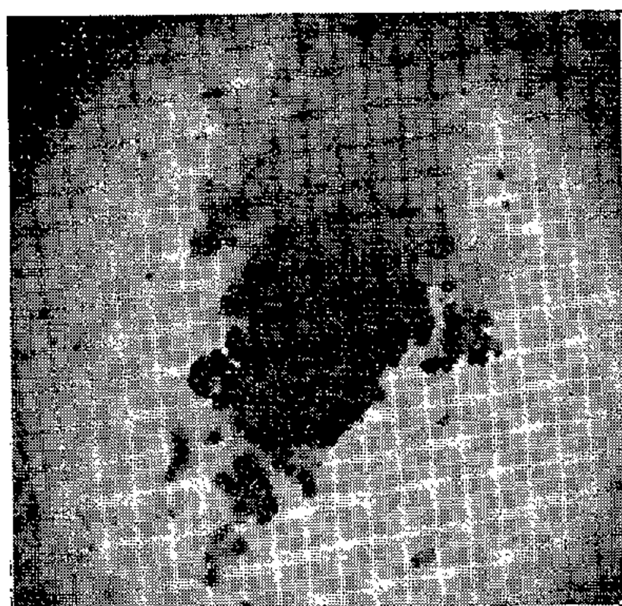
Évolution d'un grain d'oxyde de fer pendant la catalyse (*Grossissement* 15).



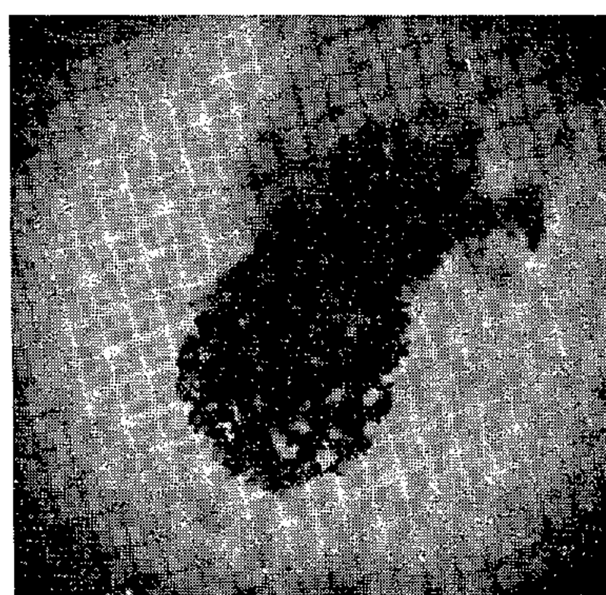
I. — Oxyde de fer.



II. — Fer réduit.



III. — Graphite.



IV. — Oxyde de fer après combustion du graphite.

On a déjà émis l'hypothèse que la catalyse dépend de l'adsorption superficielle de l'oxyde de carbone sur le fer ([4]). On peut supposer que cette adsorption est due à la formation de fer carbonyle, composé volatil. On expliquerait ainsi que l'on trouve du fer dans toute la masse très spongieuse de graphite.

A la température de la réaction le fer carbonyle est instable : la catalyse se ferait par l'intermédiaire de sa décomposition. Celle-ci peut se faire soit avec formation de cémentite dont la présence a été observée dans la décomposition

---

([4]) Olmer, *Thèse*, Strasbourg, 1941.

de CO sur le fer ([5]), ([6]), soit avec formation directe de C, la cémentite étant alors un produit secondaire provenant de la réaction du C sur fer. On explique ainsi :

1° que la vitesse de décomposition de CO sur le fer soit plus grande à 500° qu'à 700°, température à laquelle commence l'action très lente de CO sur Fe_3C pur obtenu par action de CNK sur Fe à 650° ([7]);

2° qu'il se forme du graphite à 500° alors qu'un échantillon de cémentite chauffé sous vide à 500° pendant 20 h examiné aux rayons X ne présente aucune raie du graphite.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Diffusion des métaux en couches minces obtenues par vaporisation.* Note de M. **Pierre Michel**, transmise par M. Charles Mauguin.

Dans une Note précédente ([1]), j'ai indiqué que certains systèmes tel que Ag-Sn formaient des alliages par vaporisation successive des deux métaux. Alors que d'autres tels que Ag-Mg et Au-Cu ne donnent pas d'alliage dans ces conditions. Le diagramme électronique obtenu présente simultanément les spectres des deux métaux.

J'ai cherché à expliquer ces résultats en me basant sur les travaux relatifs à la diffusion dans l'état solide, ainsi que sur les valeurs de la constante de diffusion déterminée à haute température. J'ai calculé la valeur de cette constante en utilisant la formule

$$D = D_0 e^{-\frac{Q}{RT}},$$

D, est la constante de diffusion à la température considérée;
Q, est l'énergie d'activation de la réaction;
R, est la constante des gaz;
T, est la température absolue.

J'ai ensuite déterminé la valeur de la pénétration moyenne donnée par la relation de Seith ([2])

$$V^2 = 2Dt,$$

formule dans laquelle v est la pénétration moyenne en centimètres, D la constante de diffusion à la température considérée ($cm^2.s^{-1}$) et t le temps en secondes.

([5]) Trillat et Oketani, *Métaux et Corrosion*, **302**, 1950, p. 263; **808**, 1951, p. 145; *Revue Métallurgique*, **4**, 1951, p. 289.
([6]) Akamatu et Sato, *Bull. Soc. Chim. Japon*, **22-3**, 1949, p. 127.
([7]) Pingault, *Comptes rendus*, **191**, 1930, p. 1007.

([1]) P. Michel, *Comptes rendus*, **235**, 1952, p. 377-379.
([2]) *Diffusion in Metallen*. Springer, Berlin, 1939, p. 8.

Le tableau suivant nous donne les valeurs calculées.

	D_0.	Q.	$D_{27°C}$.	t.	ρ.
Ag-Sn (+)........	6,75	21 400	$2,1.10^{-15}$	1 sec	6,5 Å
Ag-Zn (++).......	$3,2.10^{-1}$	14 100	$2,3.10^{-11}$	1 sec	630 Å
Cu-Al (++).......	2,3	34 500	$3,2.10^{-25}$	1 jour	$1,5.10^{-2}$ Å
Cu-Au (++)......	$5,8.10^{-4}$	27 400	$8,2.10^{-24}$	1 jour	$1,2.10^{-1}$ Å

Les valeurs numériques d'après Seith (+) ([3]) et Smithells (++) ([4]).

Bien que ces valeurs numériques ne représentent qu'un ordre de grandeur, on constate que les systèmes (Ag-Sn et Ag-Zn) qui donnent des alliages par vaporisations successives sont ceux qui ont une pénétration moyenne élevée. On peut donc admettre que la condition nécessaire pour la formation de tels alliages dans les conditions de l'expérience est que la pénétration soit supérieure à une certaine valeur de l'ordre de la dimension de la maille élémentare. Dans le cas où cette pénétration est plus petite, comme c'est le cas des systèmes Cu-Au et Cu-Al, on n'observe pas la formation d'alliages.

En admettant l'hypothèse précédente, on peut calculer inversement la valeur limite de la constante de diffusion à partir de laquelle la formation d'alliages est possible.

J'admets arbitrairement les valeurs raisonnables suivantes :

$$\rho = 1\,\text{Å}, \qquad t = 1\ \text{mois} = 2,6.10^{+6}\ \text{sec},$$

$$D = \frac{\rho^2}{2t} \neq 2.10^{-23},$$

$$D = 2.10^{-23}\ \text{cm}^2\ \text{sec}^{-1}.$$

Si D est inférieure à cette valeur, il n'y aura pratiquement pas de formation d'alliages et inversement si D est supérieur à la valeur limite, la formation d'alliages deviendra possible. On a ainsi une méthode permettant de déterminer l'ordre de grandeur de cette constante qui par ailleurs est difficile à déterminer.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action du trifluorure de bore sur l'acétophénone. Tentatives de généralisation.* Note de MM. **René Lombard** et **Jean-Paul Stéphan**, présentée par M. Marcel Delépine.

Il est bien connu que le trifluorure de bore donne avec l'acétone un composé d'addition molécule à molécule ainsi que divers autres produits ([1]), ([2]); cette réaction n'a pas été étendue aux autres cétones; nous avons entrepris de combler cette lacune et nous présentons dans cette Note les résultats obtenus avec l'acétophénone, nous réservant de revenir ultérieurement sur les autres cétones.

([3]) Id., p. 43.
([4]) *Metals Reference Book. Butterworths Scientific Publications.* London, p. 401, 402 et 403.

([1]) Landolph, *Ber.*, 12, 1879, p. 1578.
([2]) Gasselin, *Ann. Chim. Phys.*, [7], 3, 1894, p. 57.

Comme la plupart des cétones, l'acétophénone donne avec le trifluorure de bore à basse température un composé d'addition cristallisé que nous désignons sous le nom de « complexe primaire » : ainsi lorsqu'on fait barboter le trifluorure de bore gazeux dans l'acétophénone dissoute dans l'éther à — 15° on obtient un corps blanc cristallisé qui fume à l'air par suite de sa décomposition spontanée avec mise en liberté de trifluorure de bore.

A la température ordinaire et *a fortiori* à une température plus élevée la réaction se complique : lorsqu'on fait barboter le fluorure de bore gazeux dans l'acétophénone fondue (F 20°) ou dissoute dans un solvant inerte (tétrachlorure de carbone), il se produit une réaction assez vive avec fixation d'un peu moins d'une mole de trifluorure de bore par mole d'acétophénone; le produit de la réaction est une huile visqueuse; en la traitant par l'éther on provoque le dépôt d'un produit jaune cristallisé (9 % du poids de l'acétophénone).

La distillation des eaux-mères donne la gamme suivante de produits : un liquide incolore, assez dense, d'odeur piquante, fumant à l'air, $É_{14}$ 82°; un solide blanc facilement sublimable; un liquide incolore, $É_{14}$ 93-95°; un solide blanc, F 122°.

Lorsqu'on remplace le trifluorure de bore par son complexe éthéré (une molécule pour une molécule d'acétophénone), on obtient les mêmes produits mais le milieu est moins visqueux et la réaction est plus lente : pour avoir le même rendement qu'en utilisant le fluorure de bore gazeux il faut laisser les réactifs en contact pendant plusieurs jours; on peut également chauffer pour accélérer la réaction : ainsi avec un chauffage de 10 h à 125° on arrive à 18 %.

Le produit jaune est un mélange de deux corps que l'on peut séparer facilement grâce au fait que l'un d'eux est très peu soluble dans l'acétone. Nous nous sommes bornés à étudier le constituant soluble; il est cristallisé en aiguilles parallélépipédiques jaunes, il est fortement fluorescent lorsqu'on l'éclaire par la lumière ultraviolette, ses solutions dans l'eau et les solvants organiques sont fortement fluorescentes et se colorent en rouge en présence d'alcalis.

Ces observations rejoignent une remarque de Le Fèvre [3] qui avait observé que la condensation de l'acétophénone en présence de catalyseurs acides donne, à côté de triphénylbenzène, des eaux-mères colorées, perdant leur teinte sous l'action des bases, qui doivent cette propriété à des traces de sels de pyrylium.

Nous avons identifié le composé jaune étudié comme étant le fluoborate de triphénylpyrylium (I), ce qui résulte des faits suivants :

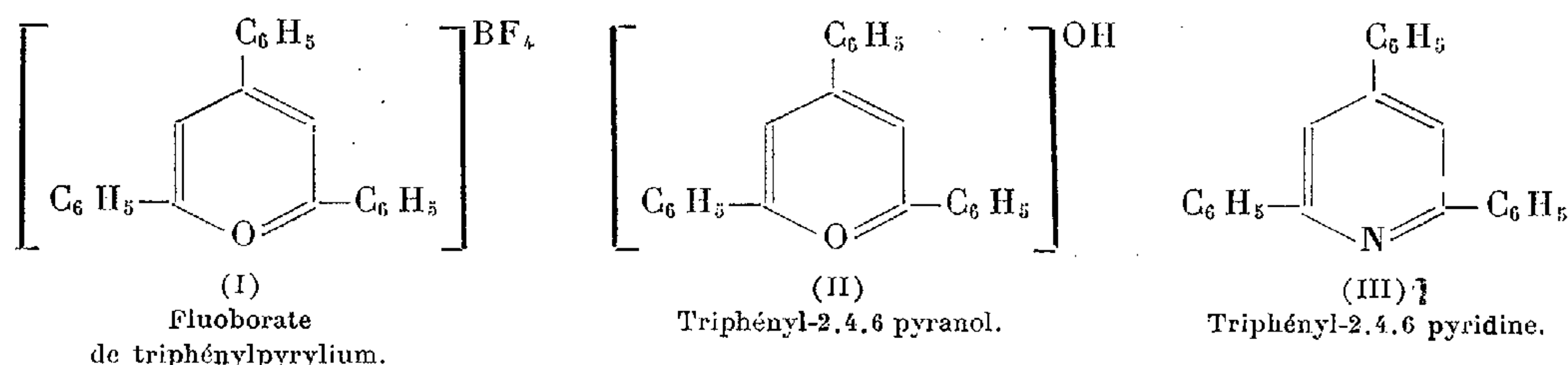
---

(3) *J. Chem. Soc. London*, 1938, p. 1467.

a. sous l'action de la soude et de diverses bases organiques telles que la cyclohexylamine et la diméthylamine il donne le triphényl-2.4.6 pyranol (II) fondant à 119° et sous l'action de l'ammoniaque il donne la triphényl-2.4.6 pyridine (III) fondant à 137°, réactions caractéristiques des sels de triphénylpyrylium;

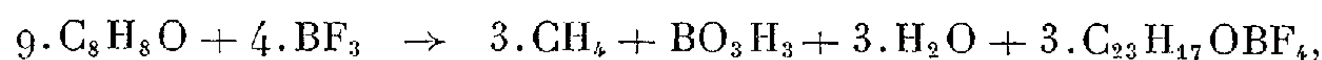
b. l'action de l'acide fluoborique sur (II) donne le produit jaune;

c. l'analyse élémentaire et l'acidimétrie du produit jaune confirment qu'il s'agit de (I).



(I) Fluoborate de triphénylpyrylium.   (II) Triphényl-2.4.6 pyranol.   (III) Triphényl-2.4.6 pyridine.

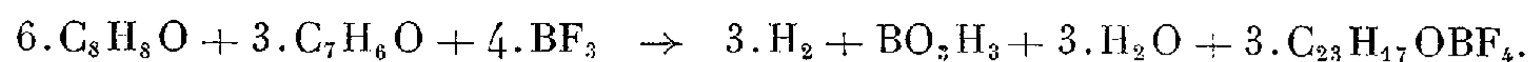
La réaction qui conduit au fluoborate de pyrylium à partir de l'acétophénone s'exprime par l'équation :



$$9.C_8H_8O + 4.BF_3 \rightarrow 3.CH_4 + BO_3H_3 + 3.H_2O + 3.C_{23}H_{17}OBF_4,$$

elle implique la coupure d'une partie de l'acétophénone avec formation de méthane, réaction difficile qui explique la faiblesse des rendements.

Les rendements sont bien supérieurs (65 %) lorsqu'on met en présence l'acétophénone, l'aldéhyde benzoïque et le trifluorure de bore; on obtient le même corps :



$$6.C_8H_8O + 3.C_7H_6O + 4.BF_3 \rightarrow 3.H_2 + BO_3H_3 + 3.H_2O + 3.C_{23}H_{17}OBF_4.$$

Rappelons que Dilthey ([4]) obtenait le chloroferrate de triphénylpyrylium en condensant l'acétophénone et l'aldéhyde benzoïque en présence d'anhydride acétique et de chlorure ferrique.

Enfin le principal produit obtenu dans la distillation des eaux-mères, qui est le liquide bouillant à $É_{14}$ 82°, s'est révélé être l'acide dihydroxyfluoborique $BH_3O_2F_2$.

Conclusion. — L'action du trifluorure de bore à basse température sur l'acétophénone donne un produit d'addition cristallisé blanc (complexe primaire); à la température ordinaire et au-dessus, elle donne essentiellement le fluoborate de triphénylpyrylium. Avec les autres cétones on obtient également un complexe primaire cristallisé à basse température; l'étude des produits obtenus à la température ordinaire et à des températures plus élevées est en cours.

([4]) *J. prakt. Chem.*, [2], 94, 1916, p. 55.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la condensation du chloral avec l'acétylacétanilide en présence d'acétate de sodium.* Note (*) de M. **Jean Décombe**, présentée par M. Marcel Delépine.

Poursuivant l'étude des condensations des aldéhydes avec les substances à hydrogène actif, nous rapporterons dans cette Note les résultats que nous avons obtenus en faisant agir le chloral sur l'acétylacétanilide, en utilisant comme catalyseur l'acétate de sodium dont nous avons montré précédemment l'intérêt pour ces sortes de réaction [1].

Lorsqu'on mélange :

44,25 g d'acétylacétanilide dissous dans 120 cm³ d'alcool tiède;

41,35 g d'hydrate de chloral dissous dans 100 cm³ d'eau;

20 g d'acétate de sodium dissous dans 25 cm³ d'eau

et qu'on abandonne la solution pendant une semaine, avant de la laisser se concentrer lentement par évaporation spontanée, on obtient une masse mielleuse. Après essorage et lavages prudents avec un mélange d'eau et d'alcool, suivis de lavages abondants à l'eau pure, on isole 52 g d'une substance parfaitement blanche et cristallisée. Elle présente un point de fusion instantanée à 134°, mais elle fond déjà entre 115 et 120° par chauffage progressif, sans doute par suite d'une dissociation. Elle donne à l'analyse : N % 6,05, ce qui correspond à la trichloréthanol-acétylacétanilide $CH_3—CO—CH\ (CHOH—CCl_3)—CO—NHC_6H_5$ pour laquelle N % 6,23. Le rendement de l'opération est donc de 63,8 %, par rapport à l'acétylacétanilide.

En effectuant la même condensation avec 2 mol de chloral pour 1 mol d'acétylacétanilide, on n'obtient pas de trichloréthyliden-*bis*-acétylacétanilide, mais on retrouve le même produit fondant à 134°, dont le rendement se trouve alors porté à 77 %. La structure de ce dernier se trouve confirmée par l'action de la soude et le dosage de chlore.

Si on le traite avec précaution par de la soude normale à chaud, on constate qu'il faut 5 mol de soude pour l'hydrolyser complètement, ce qui est bien conforme à la formuleé precédente, car 1 mol de soude sert à hydrolyser la fonction amide, les quatre autres sont utilisées pour détruire le groupement $—CHOH—CCl_3$ suivant la réaction :



$$R—CHOH—CCl_3 + 4\,NaOH \rightarrow RCHO + HCO_2Na + 3\,ClNa + 2\,H_2O$$

Dans la liqueur résiduelle on peut ensuite doser le chlore par le nitrate

(*) Séance du 20 juillet 1953.

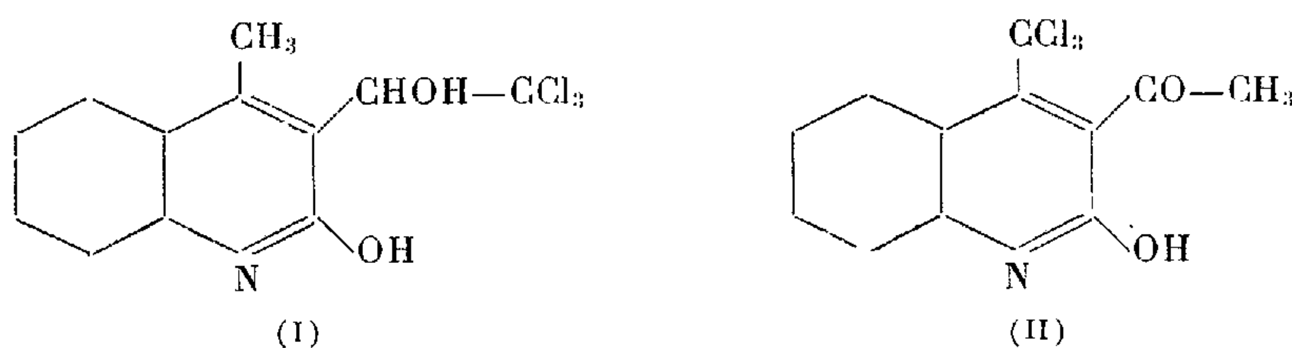
(1) *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 258.

d'argent en présence de chromate de potassium (la méthode de Volhard ne convient pas, en raison de la coloration rouge, due à la fraction β-cétonique, que donne l'addition d'alun ferrique). On trouve : Cl % 32,09; calculé : 32,80.

La trichloréthanol-acétylacétanilide est soluble à froid dans l'éther, l'alcool, l'acétone et le benzène; elle est insoluble à froid et à chaud dans la ligroïne et le tétrachlorure de carbone; elle est soluble à chaud dans le chloroforme dans lequel on peut la faire recristalliser. D'autre part, elle se dissout dans l'acide sulfurique concentré qui la transforme lentement en dérivé de la lépidine.

Si l'on jette sur de la glace une solution sulfurique de trichloréthanol-acétylacétanilide préparée depuis une semaine, on obtient un solide blanc qui après recristallisation dans l'alcool absolu fond en se décomposant au-dessus de 200°, avec un point de décomposition instantané entre 230 et 235°. Il contient 4,84 % d'azote et 35,16 % de chlore (calculé respectivement pour $C_{12}H_{10}O_2NCl_3$: 4,57 et 34,70). Le dosage de chlore a été effectué comme précédemment après une hydrolyse alcaline qui a montré qu'il faut 4 mol de soude pour 1 mol de composé précédent.

Il convient de remarquer que si l'on considère la formule de la trichloréthanol-acétylacétanilide, on peut envisager deux cyclisations possibles conduisant à deux dérivés quinoléïques :



A priori, la formule (II) paraît déjà peu compatible avec la consommation de 4 mol de soude. De plus, le produit en question ne réagit ni avec l'hydroxylamine, ni avec l'hydrate d'hydrazine. Par contre, il réagit avec le chlorure de paranitrobenzoyle pour donner des paillettes microscopiques jaunes chamois fondant vers 230° et contenant 7,04 % d'azote. Ce chiffre correspond à la formation d'un diparanitrobenzoate $C_{26}H_{16}O_8N_3Cl_3$ pour lequel N % 6,95. Autrement dit, la seule formule possible est la formule (I) qui correspond à la cyclisation normale des anilides β-cétoniques, mettant en jeu la forme énolique de la fonction cétone.

Aucun des composés précédents n'a encore été décrit dans la bibliographie

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur les hydrazino-éthers monosubstitués et sur l'examen du pouvoir tuberculostatique des hydrazino-éthers isonicotiques correspondants.*
Note de M. **David Libermann**, M[me] **Françoise Grumbach** et M. **Noël Rist**, présentée par M. Marcel Delépine.

En faisant réagir les halogénures d'alcoyles avec les hydrazides sodés on obtient les hydrazino-éthers monosubstitués, indépendamment des proportions de réactifs mises en œuvre. Les propriétés tuberculostatiques de certains de ces produits sont mises en évidence.

Les hydrazides forment facilement des dérivés sodés, soit par l'action du sodium dans le xylène bouillant, soit, plus simplement, par l'action de l'éthylate de sodium en milieu alcoolique. Déjà Curtius (1) avait envisagé une tautomérie possible avec l'intervention de la forme énolique. Tout récemment Fallab et Erlenmeyer (2), en étudiant les complexes que forme l'hydrazide isonicotique avec le cuivre, sont parvenus à démontrer que l'isoniazide agissait comme un pseudo-acide et libérait des cations hydrogène au contact des ions cuivriques.

Lorsque l'on fait réagir une quantité équimoléculaire de bromure de butyle normal sur l'hydrazide isonicotique sodé dans l'alcool, on constate la précipitation de BrNa, mais le produit de la réaction, isolé avec un rendement de 38 % se révèle comme étant le butylhydrazino-butyl-éther isonicotique. En doublant les quantités de bromure de butyle et de sodium on obtient le même produit avec un rendement de 80 %. Pour comprendre le mécanisme de cette réaction, il faut envisager l'hydrazino-éther non substitué, formé primitivement, comme un pseudo-acide plus fort que l'hydrazide de départ.

A notre connaissance un seul exemple d'hydrazino-éther monosubstitué a été cité jusqu'à présent. Stolle et Benrath (3) ont préparé le *n*-propylhydrazino *n*-propyléther benzoïque en chauffant le dibenzoylhydrazide sodé avec un fort excès de bromure de propyle en tube scellé à 160°.

Le même corps s'obtient en faisant réagir 2 M de bromure de propyle sur 1 M de benzoylhydrazide en présence de 2 M d'éthylate de sodium dans l'alcool. Recristallisé dans l'éther de pétrole, il fond à 101° (S. et B. 100°), bromhydrate F 208° (S. et B. 209°).

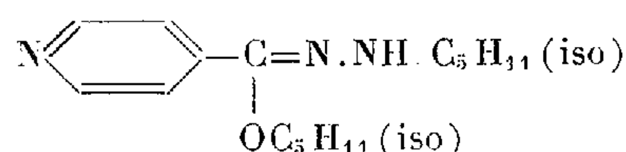
Analyse. — Trouvé % : C 70,44 ; H 8,76 *au lieu de* C 70,90 ; H 9,09.

La constitution de ce produit a été établie sans équivoque, étant donné que les deux autres isomères possibles ont été préparés par l'action du chlorure de

(1) *J. prakt. Ch.*, 50, 1894, p. 275.
(2) *Experientia*, 8, 1952, p. 298.
(3) *J. pr. Ch.*, 70, 1904, p. 263.

benzoyle sur les dipropylhydrazines correspondantes. Ils fondent à 129 et 127° respectivement.

A titre d'exemple nous précisons le mode de préparation de l'isoamylhydrazino-isoamyléther isonicotique, $C_{16}H_{27}ON_3$.

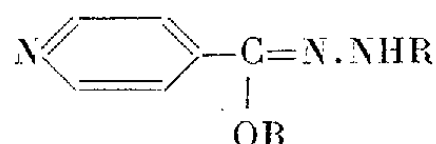


On dissout 1,5 g de Na dans 30 cm³ d'alcool absolu et l'on ajoute 4,1 g d'isoniazide qui se dissout rapidement. On ajoute 9 g de bromure d'isoamyle et on laisse au repos 3 jours. On essore et l'on verse le filtrat dans 4 volumes d'eau. Après quelques heures, on essore le précipité formé. Recristallisé dans l'acétate d'éthyle, il fond à 119,5°. Rendement 6,65 g (80 %).

Analyse. — Trouvé %, C 69,36; H 9,67 au lieu de C 69,30; H 9,74.

Les hydrazino-éthers monosubstitués isonicotiques suivants ont été préparés : de *n*-butyle F 122°; d'isobutyle F 96-97°; d'heptyle *n* F 70-71°; d'octyle *n* F 70-71°; de lauryle *n* F 74°; de benzyle F 160-161°; de phényléthyle F 150°.

Les dérivés suivants ont été préparés sous la forme de leurs dichlorhydrates, les bases étant trop solubles dans l'eau : d'éthyle F 191-192°; d'isopropyle F 194°; de propyle *n* F 208-209°; de butyle secondaire F 222°.



R.	P. M.	*In vitro.* conc. Inhib (**).	*In vivo* (*). Dose active.	R.	P. M.	*In vitro.* conc. Inhib (**).	*In vivo* (*). Dose active.
C_2H_5, 2 ClH.....	267	0,6 γ	0,1-0,2 mg	C_5H_{11} iso.....	289	40 γ	Non éprouvé
C_3H_7 *n*, 2 ClH...	294	>40 γ	0,1-0,2	C_7H_{15} *n*......	333	2,5 γ	Inactif 0,2 mg
C_3H_7 iso, 2 ClH..	294	>40 γ	0,1 mg	C_8H_{17} *n*......	361	2,5	Non éprouvé
C_4H_9 *n*..........	250	40 γ	0,2	$C_{12}H_{25}$ *n*......	473	>40 γ	Inactif 0,4 mg
C_4H_9 iso.........	250	10 γ	Non éprouvé	$C_6H_5CH_2$.....	317	20 γ	Inactif 0,1 mg
C_4H_9 sec, 2 ClH..	321	1,2 γ	0,1 mg	$C_6H_5CH_2CH_2$.	345	10 γ	Non éprouvé
				Isoniazide	137	0,04	0,025

(*) Empêchant toute lésion chez la Souris de 15 à 20 g au 25e jour.

(**) Concentration inhibitrice en γ/cm³ de milieu liquide de Youmans au sérum.

Les techniques employées ont été précisées par ailleurs [Freire, Rist et Grumbach (4)].

(4) *Ann. Inst. Pasteur*, **81**, 1951, p. 407.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude structurale des soi-disants « hypochlorites d'aryle », les chlorocyclohexadiène-1.5 ones-3.* Note de MM. **Léon Denivelle**, **Roland Fort** et **Jean Favre**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'application de méthodes physiques, déterminations de spectres infrarouges, ultraviolets et mesures de susceptibilités magnétiques, prouve que les produits décrits comme des hypochlorites aromatiques possèdent un groupe cétonique. Ce sont, en fait, des chlorocyclohexadiène-1.5 ones-3.

Une publication de P. P. Shorigin et M. I. Gostev (1) établissant par l'étude du spectre Raman, qu'un composé préparé par eux, de formule globale C_6OCl_6, de coloration jaune et fondant à 51°, est l'hypochlorite de pentachlorophényle, nous a incités à exposer dans deux Notes précédentes (2) les résultats d'une partie de nos recherches sur un composé identique et sur des composés du même type jusqu'alors inconnus. Les modes de formation de ces composés et certaines de leurs propriétés chimiques, analogues à celles des hypochlorites d'alcoyle, nous permettaient de supposer qu'il s'agissait d'esters de l'acide hypochloreux mais nos recherches n'avaient pas comporté jusqu'alors de déterminations de structures par voie physique, susceptibles de confirmer cette hypothèse.

Nous avons pensé trouver dans les résultats des mesures de Shorigin et Gostev la preuve physique attendue de l'existence de ces esters et, à leur suite, nous avons attribué cette structure au dérivé du pentachlorophénol préparé indépendamment par les deux laboratoires ainsi qu'à nos divers composés du même type. Or, en poursuivant nos travaux, nous avons été amenés à reprendre l'étude par voie physique de la structure de ces soi-disants « hypochlorites aromatiques » et nous nous sommes aperçus que les différentes méthodes employées, concordent à faire rejeter la structure aromatique (3) que nous avions admise et à prouver la présence d'un groupe cétonique dans les divers produits, considérés dans l'état où ils sont soumis aux mesures physiques. Nous sommes conduits ainsi à attribuer aux soi-disants « hypochlorites », une structure (C) de chlorocyclohexadiène-1.5 one-3 dérivée des *o*-quinones, car nous connaissons déjà leurs isomères-1.4, dont la structure (B) *p*-quinonique est bien établie (4). Nous reportant à nos résultats antérieurs sur l'isomérisation des soi-disants « hypochlorites d'aryle » en chlorocyclohexadiène-1.4 ones-3,

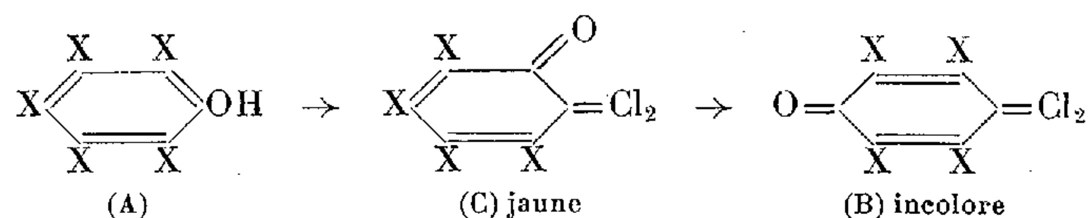
(1) *J. Phys. Chim. U. R. S. S.*, **24**, 1950, p. 938.

(2) L. Denivelle et R. Fort, *Comptes rendus*, **235**, 1952, p. 1514 et 1658.

(3) M. le professeur Shorigin, au cours d'une conversation privée le 9 juillet 1953, au Congrès de Chimie Moléculaire, nous a confirmé que les conclusions de sa Note (1) sont erronées; il s'est aperçu que la bande >C=O très faible en Raman a échappé à ses premières investigations.

(4) E. Barral, *Thèse*, Paris, 1895.

nous signalons cette transformation remarquable de composés à structure quinonique ortho (C) en leurs isomères para (B).



Spectres d'absorption dans l'infrarouge. — Nous avons comparé le spectre de chacun des phénols (A) décrits dans nos Notes ([2]), aux spectres de leurs deux dérivés surchlorés isomères, l'un incolore (B) à structure *p*-quinonique, l'autre jaune (C), considéré à tort comme un ester hypochloreux.

Dans les spectres de (B) et de (C), on note la présence d'une bande forte vers 1700 cm^{-1}, due à une fonction cétonique; cette fréquence est celle à laquelle on doit s'attendre pour un groupe C=O inclus dans un cycle où il se trouve conjugué avec des liaisons C=C. On remarquera cependant une élévation de la fréquence en passant de (B) à (C), dont les nombres d'ondes sont respectivement 1700 et 1720 cm^{-1}. Les coefficients d'absorption sont voisins : 24,5 mol/mm pour (B) et 22,0 mol/mm pour (C). Les spectres des trois composés (A), (B) et (C) sont, dans chaque série, totalement différents, ce qui implique des structures différentes pour (A), (B) et (C). Comme par ailleurs (C) contient un groupe cétonique, sa structure ne peut être aromatique; ses caractéristiques spectroscopiques peuvent être celles d'une cyclohexadiène-one.

Spectres d'absorption dans l'ultraviolet. — Nous avons comparé les spectres des isomères (B) et (C) à ceux des *p*- et *o*-quinones chlorées en solution dans l'iso-octane. Le remplacement d'un groupe $>C=O$ par un groupe $>C=Cl_2$, lors du passage du chloranile à l'hexachlorocyclohexadiène-1.4 one-3, provoque un effet hypsochrome de l'ordre de 4800 cm^{-1}, le coefficient d'extinction restant de l'ordre de 22 000.

Or, la comparaison des spectres de la tétrachloro *o*-quinone et du composé (C), dont les formules globales diffèrent par le remplacement d'un O par deux Cl, indique pour ce dernier un nombre d'ondes supérieur de 4900 cm^{-1}, soit le même effet que celui qui correspond au remplacement d'un groupe $>C=O$ par un groupe $>C=Cl_2$ dans le chloranile. Par ailleurs, les coefficients d'extinction sont du même ordre de grandeur, soit respectivement 2100 et 3300.

On peut déduire de l'intensité des bandes correspondant pour des diènones au maximum d'absorption, que des coefficients d'extinction élevés correspondent à des systèmes complètement transoïdes comme c'est le cas pour les composés *p*-quinoniques, alors que les coefficients d'extinction de faible valeur pour la tétrachloro *o*-quinone et le dérivé (C), correspondent à une structure cisoïde; d'où, une précision nouvelle quand à la structure des composés (C) que nous devons considérer comme les chlorocyclohexadiène-1.5 ones-3 correspondants aux *o*-quinones.

Susceptibilités magnétiques moléculaires. — Le calcul dans le cas des dérivés du pentachlorophénol donne, d'après la systématique de P. Pascal ([5]), pour l'ester hypochloreux et pour une chlorocyclohexadiène one isomère, des susceptibilités magnétiques respectives de — 160.10^{-6} et — 144.10^{-6}. La différence entre ces deux valeurs tient essentiellement à la présence d'un noyau benzénique dans le cas de l'ester. Or, les mesures effectuées ([6]) sur les deux isomères surchlorés du pentachlorophénol donnent le même nombre voisin de — $144{,}8.10^{-6}$; ce qui exclut donc toute structure benzénique.

CRISTALLOGRAPHIE. — *Rôle de la dureté des supports dans l'épitaxie.* Note de M. **Jean-Claude Monier**, transmise par M. Charles Mauguin.

A. Neuhaus ([1]) faisait remarquer qu'il y avait très peu d'épitaxies artificielles connues, sur des espèces cristallines de dureté Mohs comprises entre 3,5 et 5, et que celles sur des espèces cristallines de dureté Mohs supérieures à 5 étaient exceptionnelles.

Cette constatation est parfaitement exacte, mais elle n'est pas significative en elle-même. En effet, il paraît logique, si l'on compare les nombres respectifs des épitaxies sur les espèces de dureté Mohs, d'une part inférieure et d'autre part supérieure à 5, de tenir compte du nombre d'espèces possédant un bon clivage dont on dispose dans chacun de ces groupes. Une revue des espèces minérales nous montre qu'il y a très peu d'espèces cristallines de dureté Mohs supérieure à 5 qui possèdent un bon clivage et qui par conséquent sont utilisables comme supports dans l'épitaxie.

Aucun auteur, à notre connaissance, n'a cherché systématiquement à obtenir des épitaxies sur des supports de dureté supérieure à 5, c'est pourquoi nous avons fait quelques essais. Nous avons produit ces épitaxies par sublimation sur des clivages frais.

Dans le tableau figurent les cinq supports de dureté supérieure à 5, que nous avons utilisés : le disthène, l'orthose, l'euclase, la topaze, le diamant ([2]), sur lesquels nous avons obtenu 12 épitaxies.

L'examen des résultats décrits dans une autre publication ([3]) indique que nous avons utilisé vingt-trois supports de dureté Mohs inférieure à 5 pour obtenir un peu plus d'une centaine d'épitaxies.

([5]) P. Pascal, A. Pacault et J. Hoarau, *Comptes rendus*, 233, 1951 p. 1078.

([6]) Mesures effectuées par M. J. Hoarau, Laboratoire de Chimie générale de la Sorbonne

([1]) *Angew. Chem.*, 64, 1952, p. 158.

([2]) Échantillon mis à notre disposition par M. le Colonel Vésignié.

([3]) J.-C. Monier, *Thèse*, Paris, 1953.

Le nombre de résultats positifs obtenus, rapporté au nombre de supports utilisés, est du même ordre de grandeur pour les deux catégories de supports (dureté < 5, dureté > 5). D'autre part, la qualité des épitaxies est aussi bonne dans un groupe que dans l'autre, nous pouvons citer comme exemples ceux de l'arsénolite sur le diamant et sur le graphite ou les halogénures alcalins.

En ce qui concerne la corrélation envisagée par Neuhaus entre la dureté du support et la température minimum à laquelle il doit être porté pour permettre l'épitaxie, nous n'avons pas fait de repérage systématique des températures les plus basses auxquelles doit être amené chaque support pour qu'il oriente une substance donnée; nous avons seulement cherché la température qui donne la meilleure cristallisation.

De ce dernier point de vue nous constatons dans le tableau que les températures sont indépendantes du support sur lequel est effectuée l'épitaxie, mais sont liées à l'espèce cristalline.

Supports.	D.	t°C.	Dépôts.
Disthène	4 suivant [001]; 6 » [010]	140	Hexaméthylènetétramine
		120	*p*-aminophénol
		190	As_4O_6
		env. 550	Sb_4O_6
Orthose	6	130	$HgBr_2$
		135	HgI_2
Euclase	7,5	130	$HgBr_2$
		135	HgI_2
Topaze	8	135	HgI_2
		190	As_4O_6
Diamant	10	135	HgI_2
		190	As_4O_6

D, dureté Mohs du support;
t°C, température du support pendant que s'effectue le dépôt.

Les températures des supports sont par conséquent basses comparativement aux températures nécessaires pour produire une activation de ces supports.

(Sur les supports de dureté Mohs inférieure à 5 nous avons obtenu des épitaxies de chaque espèce pour une température des supports qui est la même que celle à laquelle nous avons obtenu les épitaxies sur des supports de dureté Mohs supérieure à 5).

La grande dureté du support n'est donc pas un obstacle à l'obtention des épitaxies.

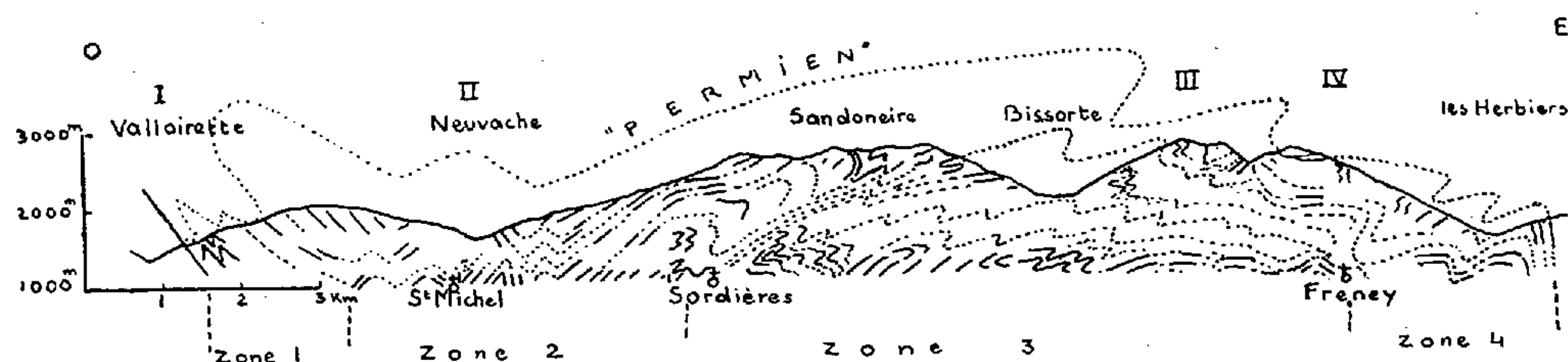
GÉOLOGIE. — *Sur la tectonique de la zone houillère briançonnaise en Maurienne.* Note (*) de M. **Jean Fabre**, transmise par M. Pierre Pruvost.

Une coupe tectonique objective de la zone houillère briançonnaise dans sa partie la plus large (dans la vallée de l'Arc entre Saint-Michel-de-Maurienne et Modane) montre de l'Ouest à l'Est, la direction générale des couches étant Nord-Sud :

1° Sur 1 km, des plis aigus déversés vers l'Ouest (col des Encombres) correspondant au charriage de la zone houillère sur la zone subbriançonnaise, pendage Est 45 à 90°.

2° Sur 3 km, plis droits, parfois asymétriques, avec couches redressées dans la partie orientale de cette zone (1).

3° Sur 7 km (de Sordières à Freney), plis couchés : on observe de nombreuses charnières, soit couchées, soit déversées, dans la proportion de quatre charnières couchées vers l'Est pour une vers l'Ouest.



Coupe schématique du houiller briançonnais dans la vallée de l'Arc. — I, Synclinal des Sétaz des Encombres; II, Synclinal de la Masse; III, Synclinal du Thabor, de Péclet; IV, Synclinal d'Arplane.

L'ampleur de ces plis est difficile à mettre en évidence. S'il est vraisemblable que certaines de ces charnières appartiennent à des replis locaux, j'ai pu montrer l'existence d'un grand pli à demi-couché vers l'Est, dont on suit la charnière depuis la cote 1900 jusqu'à la cote 3 000 et sur 12 km du Sud au Nord (Roc de la Pelle, pointe de la Sandoneire, mont Brequin).

Ce pli paraît être un anticlinal [veine renversée dans son flanc inverse, au-dessus des chalets de la Lozière (2) s'enracinant dans la zone de couches verticales situées entre Sordières et Saint-Michel], couché sur un synclinal dont la charnière complexe est visible dans les escarpements situés en face d'Orelle (3). Dans cette zone de plis couchés les pendages sont très variables

(*) Séance du 15 juillet 1953.

(1) A. Favre, *Bull. Soc. Géol. Fr.*, (2), **18**, 1860, p. 47-53.

(2) $x = 928,2$, $y = 334,3$, $z = 2100$ m.

(3) « Contournement des grès » signalés par Ch. Lory, in *Bull. Soc. Géol. Fr.*, (2), **18**, 1861, p. 731-741.

contrastant avec la régularité de la schistosité qui, confondue avec la stratification, a été représentée sur les coupes des anciens auteurs.

4° Au delà, sur 3 km, retombée Est de l'anticlinorium ([4]).

Il n'y a plus de plis couchés, mais la structure du houiller est compliquée par l'existence d'une direction de plis Est-Ouest (F. Ellenberger).

Conclusions. — *a.* L'éventail briançonnais est particulièrement évident lorsque l'on ne considère qu'une partie de la zone houillère, soit les zones 1, 2 et 3 décrites plus haut, la zone 4 étant masquée, ce qui se passe par exemple lorsque l'on fait la coupe à quelques kilomètres au Nord.

b. L'existence de ces plis couchés vers l'Est met en évidence le rôle tectonique important qu'a dû jouer, au plissement alpin, pour le houiller briançonnais, la présence à proximité, de la masse probablement plus rigide du cristallin d'Ambin et du Permohouiller métamorphique de la Vanoise. Des observations analogues ont pu être faites plus au Nord, en Tarentaise, où j'ai pu mettre en évidence, par l'étude des toits et des murs de veines dans la mine de Montgirod, l'existence, dans une série isoclinale à pendage Ouest, 45 à 60°, d'un anticlinal et deux synclinaux déversés vers l'Est. M. J. Sarrot caractérisant ces veines par leurs diagrammes de rayons X et leur radioactivité est parvenu à une structure analogue, quoique plus complexe ([5]).

c. Précisons que ces charnières de plis couchés, révélant une tectonique plutôt souple, s'observent non seulement dans la série schisto-gréseuse à anthracite qui enveloppe l'anticlinal houiller, mais encore dans les grès quartzites et les arkoses compactes qui forment le cœur de cet anticlinal.

GÉOLOGIE. — *Sur l'âge liasique de la riche faune à Polypiers, dite « sénonienne », de Raha Zerga (région d'Aïn Sefra, Atlas Saharien occidental).* Note (*) de MM. **André Cornet**, **Denis Galmier** et **Gabriel Lucas**, transmise par M. Pierre Pruvost.

Au cours de l'automne 1950, l'équipe de prospection du Bureau de Recherches Minières de l'Algérie dirigée par l'un de nous crut avoir retrouvé le Sénonien à Polypiers (*Cyclolites ellipticus*) signalé par G. B. M. Flamand ([1]), en 1911, au Raha Zerga, au pied du djebel el Arar, à 60 km au Nord-Ouest d'Aïn-Sefra, dans le chaînon de l'Antar-Guettar (Atlas

---

([4]) W. Kilian, *Comptes rendus*, 166, 1918, p. 100.

([5]) *Diplôme Études sup. Fac. Sc.*, Grenoble, 1952.

(*) Séance du 15 juillet 1953.

([1]) *Recherches géologiques et géographiques sur le Haut Pays de l'Oranie et sur le Sahara*, Lyon, 1911, p. 636.

Saharien occidental). Lors de visites communes, deux d'entre nous, puis tous les trois, avons dû, devant l'évidence stratigraphique, abandonner cette idée de Sénonien : les couches à Polypiers, contenant beaucoup d'autres espèces en dehors des prétendus *Cyclolites*, sont en effet interstratifiées dans la série jurassique, à la base des marnes déjà rapportées par Flamand au Toarcien et à l'Aalénien.

Le Raha Zerga est, dans un anticlinal orienté NNE-SSW, une boutonnière couronnée de toute part par de puissantes dolomies, dites du Dogger.

Son flanc oriental est abaissé par faille, et ne montre pratiquement que ces dolomies.

La coupe complète, depuis le cœur de l'anticlinal vers l'Ouest, donne :

11. Dolomie grenue claire, dite du Dogger.

10. Calcaire pseudoolithique en bancs durs.

9. Marnes avec bancs de calcaires argileux.

8. Gros bancs de brèche calcaire grossière, alternant avec des calcaires argileux à patine blanche.

7. Marnes avec bancs calcaires, très riches en Polypiers (niveau à faux *Cyclolites*).

6. Calcaire argileux gris, passant à un calcaire à Pachyodontes.

5. Calcaire à Polypiers et chailles, calcaires argileux gris et dolomies.

4. Dolomies.

3. Calcaire gris foncé à Ammonites, chailles et Polypiers silicifiés.

2. Dolomie.

1. Calcaire argileux gris foncé à *Cancellophycus*, accidents siliceux et quelques intercalations à Polypiers.

Les bancs 3 ont fourni (déterminations G. Dubar) : *Aequipecten semireticulatus*, *Harpax papillata*, *Dubarechinus*, c'est donc du Domérien; dans les bancs 6 et 7 ont été trouvés un *Murleyiceras*, un *Dactylioceras*, *Lytoceras rubescens* Dumortier, *Hildoceras bifrons*, une *Dumortieria*, du Toarcien; enfin, les collections de la Faculté des Sciences d'Alger contenaient, venant de Raha Zerga, un *Lytoceras* probablement du Domérien inférieur et des Harpoceratidés sans doute toarciens.

Le banc 7, en outre, a fourni une faune de Polypiers extrêmement riche, qui a été soumise à M. J. Alloiteau. Une étude sommaire lui a permis de reconnaître la présence de quelques 80 espèces, réparties en une cinquantaine de genres, parmi lesquels des Stromatoporoïdés, *Heptastylopsis*, *Oppelismilia*, *Procyclolites*, *Haplarea*, *Thecoseris*, *Cyathophyllia*, tous genres du Trias supérieur et du Jurassique, parmi lesquels seul *Haplarea* monte dans le Crétacé supérieur. Les très nombreux exemplaires confondus par Flamand avec *Cyclolites ellipticus* appartiennent en réalité à un genre nouveau (*Ellipsoïdastrea* Alloiteau *in litteris*) : il s'agit seulement d'une

convergence morphologique extrêmement frappante. Cette faune a les plus grandes affinités avec celle des Beni Tadgit du Domérien, découverte par N. Menchikoff [2] et étudiée par G. Dubar [3], mais elle se trouve dans un faciès beaucoup plus vaseux, et semble bien toarcienne.

De ces observations, il résulte que :

1° Il n'y a pas de Crétacé supérieur discordant sur le Jurassique au cœur de l'anticlinal du djebel Guettar.

2° La présence du Domérien, inconnue jusqu'à maintenant dans ce chaînon, est démontrée.

3° Les brèches grossières interstratifiées dans le Toarcien ou l'Aalénien témoignent d'évènements brutaux à cette époque (tremblements de terre ?).

4° Une faune de Polypiers extrêmement riche y prospérait au Toarcien.

GÉOLOGIE. — *Le passage du Crétacé au Tertiaire en Haute-Mésopotamie occidentale.* Note de M. **Jean Mercier**, transmise par M. Pierre Pruvost.

L'épaisse série sédimentaire (400 m) qui apparaît dans la zone axiale de la large voussure anticlinale de la Haute-Mésopotamie occidentale est essentiellement constituée par des marnes devenant de plus en plus crayeuses de la base au sommet. Sa stratigraphie ne peut être établie que par l'étude des Foraminifères en raison de l'absence d'autres organismes.

Le terme inférieur de cette série est représenté (Kara tepe, près d'Urfa) par des marnes de couleur lie de vin contenant : *Globigerinella æquilateralis* Brad., *G. aspera* Ehr., *Globigerina cretacea* d'Orb., *Globotruncana Linnei* d'Orb., *G. Lapparenti* Brotz., *G. globulosa* Tokay, *Gumbelina globulosa* Ehr. Ces dépôts sont placés dans le Campanien.

Au-dessus, des marnes crayeuses blanches abritent la même microfaune, mais on note : l'apparition de *Globotruncana Stuarti* de Lapp., la raréfaction de *Globigerinella* compensée par l'abondance de *Gumbelina* avec des formes de grande taille. La présence de *G. Stuarti*, peu fréquente, associée à des formes campaniennes fait considérer ces marnes comme des couches de passage du Campanien au Mæstrichtien.

Le Mæstrichtien débute par un niveau de quelques mètres d'épaisseur de calcaires gréseux, à grain très fin. La roche est pétrie de Foraminifères, condition liée à son faciès détritique; on reconnaît : *Gumbelina globulosa, Globotruncana Lapparenti, G. Linnei, G. Stuarti, Rotalia Cayeuxi* de Lapp.

---

(2) *Bull. Soc. Géol. Fr.*, 5e série, 6, 1936, p. 131-141.

(3) *Notes et Mém. Service géol. Maroc*, n° 68: 1948, 248 pages, 30 planches.

Puis, le faciès marno-crayeux se rétablit, avec des incidences de bancs plus calcaires et des récurrences locales du faciès de calcaires gréseux. L'ensemble de l'étage est caractérisé par *Globotruncana Stuarti*, *Gumbelina globulosa* et *Rotalia Cayeuxi*.

Sans transition, on passe ensuite à des marnes très crayeuses, franchement blanches, qui renferment : *Globorotalia* (formes à carènes très aiguës), *Globigerina bulloïdes* d'Orb., *Uvigerina*, *Eponides*, *Bulimina*, *Gumbelina* (individus de petite taille). Ces marnes sont classées dans l'Éocène inférieur.

L'examen des microfaunes successives et de leur représentation générique quantitative donne les résultats suivants :

Globigerinella, très abondante dans le Campanien, se raréfie au Mæstrichtien et ne se rencontre qu'exceptionnellement dans l'Éocène inférieur. *Globigerina*, par contre, assez rare dans les couches du Crétacé, est fréquente à l'Éocène inférieur. *Globotruncana*, dont les espèces caractérisent les différents termes du Crétacé supérieur, assez rare dans le Campanien, est abondant dans le Mæstrichtien et inconnu dans l'Éocène inférieur. *Globorotalia* apparaît soudain, avec une forte fréquence, dans l'Éocène inférieur. *Gumbelina*, abondant au Mæstrichtien avec des formes de grande taille, est rare dans le Campanien et persiste dans l'Éocène inférieur, avec une faible représentation d'individus de petite taille.

En conséquence, la stratigraphie de la série marno-crayeuse qui s'est déposée pendant le Crétacé supérieur et l'Éocène inférieur en Haute-Mésopotamie occidentale s'établit ainsi :

Éocène inférieur : Marnes blanches à *Globorotalia*.

Mæstrichtien : Marnes blanches et calcaires gréseux à *Globotruncana Stuarti* et à *Gumbelina*.

Campano-mæstrichtien : Marnes blanches à *Globotruncana Lapparenti*, *G. Stuarti* et à *Gumbelina*.

Campanien : Marnes lie de vin à *Globotruncana Linnei*, *G. Lapparenti* et à *Globigerinella*.

La limite entre le Crétacé et le Tertiaire, indiscernable lithologiquement, est nette au point de vue paléontologique; elle se situe entre les couches à *Globotruncana*, *Gumbelina*, *Globigerinella* et les couches à *Globorotalia* et coïncide pratiquement avec le délit séparant le dernier banc crétacé du premier banc tertiaire superposé.

Ces résultats sont identiques à ceux donnés par Tromp pour le faciès arabique du Crétacé supérieur et de l'Éocène inférieur; ils les complètent par quelques précisions pour la Haute-Mésopotamie (1). Les changements de microfaunes, les substitutions d'un genre à un autre comme forme

(1) TROMP, *J. Paleont.*, **23**, n° 6, 1949.

dominante et par suite caractéristique d'une zone dans un faciès où l'on ne remarque, au point de vue sédimentation, aucun indice qui paraisse leur être lié, montrent un synchronisme étroit qui leur confère une remarquable valeur stratigraphique dans le vaste domaine du Moyen-Orient.

GÉOGRAPHIE PHYSIQUE. — *Le cordon littoral de* 25-30 m, *le long de la côte vendéenne.* Note de M[me] **Mireille Ters**, présentée par M. Emmanuel de Margerie.

Au Sud-Est des Sables-d'Olonne, la bordure littorale est constituée par des surfaces emboîtées, formant des bandes parallèles à la côte actuelle : les surfaces de 40-45 m, de 25-30 m et de 10-12 m. Les ruptures de pente sont généralement masquées par des couches de head et de limon éolien, ainsi que par des dunes perchées, installées sur la plate-forme de 12 m. Sur la surface de 25-30 m, on observe en de nombreux points d'intéressantes accumulations de blocs roulés silicifiés.

1. *Entre la Pironnière et le ruisseau de Tanchet,* une formation de blocs roulés s'étale sur 1,5 km de long et 0,5 km de large. Dans une carrière creusée en 1943, à 500 m à l'Ouest du village, on observait : à la base, du gneiss mal aplani; au-dessus, une couche de 0,5 à 1 m de sable rouge et de gravillon de quartz roulé. L'analyse morphoscopique du sable montre qu'il ne porte pas trace d'usure dans l'eau, mais qu'il est très éolisé. Sur le sable, une couche de 0,25 à 2 m de blocs et de galets de Lias silicifié, dont la taille va de 0,02 à 0,4 m. Ils sont polis, plus ou moins arrondis et creusés de cupules de 1 à 10 cm de diamètre. Leur surface est recouverte d'une patine blanche, dont l'épaisseur atteint 4 mm. Beaucoup sont redressés et éclatés. Ils sont empâtés dans une argile jaune de solifluction; la surface supérieure de la couche de blocs est horizontale (à 29 m). Au-dessus, s'étend une nappe de limon éolien de 0,75 m d'épaisseur.

A 300 m au Sud-Ouest de cette carrière, sous les blockhaus, l'accumulation a plus de 5 m d'épaisseur. A 150 m à l'Ouest, à 100 m au Nord de la carrière, au village de la Pironnière, et dans le bois de pins à 200 m au Sud du village, la formation repose sur les terrasses de 25-30 m des ruisseaux de Tanchet et de la Pironnière constituées surtout d'argile rouge.

2. *Autour de la ferme du Retail, à la ferme de Beauregard et à* 300 m *à l'Ouest de cette dernière,* des blocs identiques à ceux de la Pironnière sont accumulés à l'altitude de 25 m; ils reposent sur du gravillon roulé.

3. *A* 500 m *au Nord-Ouest des Eaux,* au Nord du calvaire, s'allonge une butte de direction Nord-Ouest-Sud-Est, longue de 500 m (surface à 30 m); elle domine de 4 m la plate-forme horizontale de micaschistes qui s'étend vers le Sud. En contre-bas de cette butte sont accumulés des

blocs silicifiés, sur une épaisseur de 2 à 3 m et une largeur de 30 m. La butte est constituée de blocs et la formation s'étend, presque horizontale, jusqu'à la ferme de la Michelière, à 2 km au Nord, où la surface des blocs est à 31 m.

4. *A la Levraudière*, à 3 km au Sud de Moutiers-les-Mauxfaits, à l'altitude de 33 m, on observe, de la ferme jusqu'à 200 m au Sud, de nombreux blocs de Charmouthien silicifié; ils sont arrondis, polis, creusés de cupules et atteignent 0,6 m de long.

5. *A la Rabretière*, la terrasse de 25 m du Troussepoil, constituée par de l'argile rouge et bleue, est recouverte par des blocs silicifiés, marrons ou blancs, à cupules, identiques aux précédents. L'altitude en est à 30 m.

6. *A* 300 m *au Nord-Est de Templerie*, à 2 km au Nord du Givre, abondent les blocs silicifiés de 0,2 à 0,4 m, blancs ou marrons, polis et rongés de gouttières et de cupules de 1 à 10 cm de profondeur, encore remplies de gravillon (altitude à 30 m).

7. *Au tertre de Fontaine*, sur le sable rouge de la terrasse fluviatile de 25-30 m (considéré jusqu'ici comme pliocène), repose la même formation de blocs empâtée dans du head (surface à 30 m).

Origine et date de cette formation. — Relevons les faits suivants :

1° Les blocs sont toujours accumulés sur une plate-forme de 25-30 m, large de 1 à 6 km, parallèle à la côte rocheuse actuelle et perpendiculaire aux cours d'eau qui la traversent.

2° Les blocs sont roulés, polis, marqués de chocs en « coups d'ongle » et creusés de cupules. On peut observer le façonnement de blocs semblables sur la côte actuelle, en particulier au Caillola, à Bourgenai où ils sont accumulés au pied de la falaise; les fissures de la roche silicifiée sont agrandies; les points faibles sont burinés par les tourbillons d'eau chargés de sable, au moment de la haute mer; *les cupules et les rigoles ainsi formées sont absolument identiques à celles des blocs étudiés.*

3° Ces blocs se sont accumulés *sans ciment*, comme dans les pouliers actuels, et n'ont été que plus tard enrobés dans du head.

4° Ils recouvrent fréquemment la terrasse fluviatile de 25-30 m (La Pironnière, Les Eaux, La Rabretière, Fontaine).

5° Ils sont toujours constitués par du Charmouthien silicifié et non par des galets de quartz, comme ceux de la terrasse fluviatile de 25 m.

Ainsi cette formation ne peut être qu'un ancien cordon littoral, reposant sur une plate-forme d'abrasion marine de 25 m, l'altitude maximum atteinte par les blocs étant de 33 m. La longueur totale de ce cordon, aujourd'hui discontinu, est de 27 km, du ruisseau de Tanchet à Templerie; mais il est probable qu'il se prolonge vers l'Est. Les blocs forment parfois des cordons parallèles, à quelques kilomètres de distance, tels ceux de la Levraudière et de Fontaine.

Puisque ce cordon littoral recouvre la terrasse fluviatile de 25 m, *et qu'il est antérieur à la plate-forme d'abrasion de* 12 m, *qui s'emboîte dans celle de* 25 m, *il fournit la preuve d'un stationnement de la mer entre* 25 *et* 30 m, *au niveau dit « tyrrhénien »*. Ce poulier s'est étalé sur une surface préalablement aplanie et remblayée presque horizontalement par les sédiments de la terrasse fluviatile de 25-30 m, ce qui explique l'absence de falaises en arrière du cordon littoral.

Phénomènes périglaciaires affectant le cordon littoral. — Pendant le Moustérien [1], les blocs de surface ont éclaté, puis des nappes de solifluction ont empâté le poulier et l'ont partiellement entraîné vers la côte actuelle.

Remarques. — 1° Le sable éolisé de la Pironnière, provient probablement du remaniement des dunes désertiques du Quaternaire ancien [2].

2° La patine brune de certains des galets remaniés sur le cordon littoral résulte de leur enfouissement dans l'argile rouge de la terrasse fluviatile de 25 m, qui a provoqué une *patine d'imbibition.*

RADIOMÉTÉOROLOGIE. — *Fluctuations du champ électromagnétique dues à la turbulence, à l'extrémité d'un trajet de propagation en visibilité directe.* Note de M. **Jean Voge**, présentée par M. Pierre Lejay.

Megaw [1] a traité ce problème dans l'hypothèse du spectre de turbulence physiquement le plus probable. Nous nous proposons de faire le calcul pour le spectre de Taylor, moins correct mais d'une utilisation théorique souvent plus simple. Ce spectre est caractérisé par une loi de corrélation entre les fluctuations d'indice de réfraction en $e^{-r/l}$, r étant la distance et l l'échelle intégrale de turbulence (ordre de 10 à 100 m, suivant l'altitude). Soit D la longueur d'un trajet de propagation ER, λ la longueur d'onde, $\bar{n}$ la valeur quadratique moyenne des fluctuations d'indice, a_S la dimension minimum des cellules de diffusion ($a_S \ll l$, ordre du centimètre). Soient E_0 et E_T l'amplitude du champ reçu en espace libre et celle (quadratique moyenne) du champ fluctuant de diffusion.

a. $D > l^2/\lambda$ (*ondes ultra-courtes, aux distances assez grandes*). — Pour un élément de volume dV entourant un point M de l'espace on a, d'après Booker et Gordon [2], en supposant pour le moment des aériens omnidirectionnels et un

(1) M. Ters, *Bull. Ass. Géogr. fr.*, nos 232-233, Mars-Avril 1953, p. 78-87.
(2) M. Ters, *Bull. Soc. géol. fr.*, séance du 18 Mai 1953 (sous presse).

(1) *Proc. Inst. Electri. Eng.*, 3, III, n° 63, 1953, p. 1.
(2) *Proc. Inst. Rad. Eng.* 38, 1950, p. 401

facteur de polarisation égal à 1 :

$$\frac{dE_T^2}{E_0^2} = \frac{1}{2} u \frac{\overline{n}^2}{\lambda} \frac{D^2 \, dV}{D_1^2 D_2^2 \left(\sin^2 \frac{\theta}{2} + u^2 \right)^2}, \tag{1}$$

où $u = \lambda/4\pi l$ (ordre de 10^{-2} à 10^{-4}), où D_1 et D_2 sont les distances EM et MR et où $\theta = \pi - \widehat{EMR}$. On posera $h^2 = D_1 D_2 \sin^2 \theta/2$. Les surfaces $h = \text{const.}$ sont ellipsoïdales de révolution, de foyers E et R (comme les ellipsoïdes de Fresnel) et de petit axe égal à h. Un point de l'ellipse méridienne peut être défini par sa distance à ER, $Y = h \cos\alpha (-\pi/2 \leqq \alpha \leqq \pi/2)$. Un calcul simple montre que le dénominateur de l'expression (1) vaut $[h^2 + (u^2 D^2/4) \cos^2\alpha]^2$.

Si $h \gg uD$, la puissance reçue par unité de volume diffusant décroît comme $1/h^4$. L'intégration de (1) pour tout le volume d'un ellipsoïde correspondant à une valeur $h = h_0$ ne présente pas de difficultés, en employant les paramètres α et h.

$$\frac{E_T}{E_0} = \pi\sqrt{8}\,\overline{n} \frac{(Dl)^{\frac{1}{2}}}{\lambda} \Phi, \tag{2}$$

où $\Phi = x/\text{sh}\,x$, en posant $uD = 2h_0 \,\text{sh}(x/2)$.

Φ est égal à l'unité pour $h_0 \gg uD$, mais il est déjà supérieur à 0,9 pour $h_0 = 1,5\,uD$ et à 0,96 pour $h_0 = 2,5\,uD$. Un dégagement latéral de la liaison de $2uD$ suffit pour que $\Phi \# 1$ et le champ de diffusion provient presque entièrement de la région de l'espace au voisinage immédiat de ER [ceci justifie l'hypothèse faite sur le facteur de polarisation et rend l'expression (2) valable pour des aériens non omnidirectionnels].

Notons que la condition a exprime que le diamètre de la première zone de Fresnel et $4\pi u D$ sont supérieurs à l. La formule (2) est pratiquement identique à celle de Megaw (pour $\Phi = 1$; $\sqrt{8}$ est remplacée par $\sqrt{2\pi}$).

b. $D < a_S^2/\lambda$ (*ondes lumineuses*). — Posons $\nu = r/l$, $\nu_0 = D/l$, $\nu_S = a_S/l$ ($\nu_S \ll \nu_0$ et $\nu_S \ll 1$). Soit $\rho_1 = f(\nu)$ le coefficient de corrélation entre les fluctuations de l'indice n.

$$G(\nu) = l^4 \Delta\Delta f(\nu) = f''''(\nu) + \frac{4}{\nu} f'''(\nu) \tag{3}$$

sera proportionnel au coefficient de corrélation ρ_2 entre les fluctuations du laplacien Δn. D'après une théorie d'optique géométrique de Bergmann [3] :

$$\frac{E_T}{E_0} \# \overline{n} \left(\frac{D}{l} \right)^{\frac{3}{2}} H, \quad \text{avec} \quad H^2 = \int_0^{\nu_0} \frac{G(\nu)}{15} \left[1 + 3\frac{\nu}{\nu_0} + \frac{\nu^2}{\nu_0^2} \right] \left(1 - \frac{\nu}{\nu_0} \right)^3 d\nu. \tag{4}$$

---

[3] *Phys. Rev.*, 70, n°s 7 et 8, 1946, p. 486.

Avec la loi de Taylor ($f(v) = \mathbf{e}^{-v}$), $|G(v)| \sim 1/v$ pour $v \ll 1$. $G(0)$ et H sont infinis. Mais physiquement $\rho_2(0) = 1$, et ρ_2 doit rester voisin de 1 pour $v \ll v_S$. $r = a_S$ sépare la région de faible variation de ρ_2 et $G(v)$, de celle où une loi $f(v)$ conduisant à une diminution rapide de $|G(v)|$ avec r est acceptable. $l = \int_0^\infty \rho_1(r)\,\mathbf{d}r$; on pourrait définir de même : $a_S = \int_0^\infty \rho_2(r)\,\mathbf{d}r$.

Pour avoir $f(v)$ valable pour tout v, on peut, comme Megaw, partir de la densité spectrale $F(k)$ limitée aux nombres d'onde k inférieurs à π/a_S. Alors, en posant $w = kl$:

$$\text{(5)} \qquad H^2 \# \frac{v_S l^4}{15} \Delta\Delta f(0) \# \frac{v_S}{3l} \int_0^{\frac{\pi}{v_S}} F\left(\frac{w}{l}\right) w^4\, \mathbf{d}w.$$

Pour le spectre de Kolmogoroff, on retrouve la forme de relation de Megaw.

Pour le spectre de Taylor tronqué, on a une formule voisine ($H \# 1{,}5\, v_S^{-1}$ au lieu de $H \# v_S^{-7/6}$); le résultat serait analogue avec une loi de Taylor modifiée, telle que $f(r) = \mathbf{e}^{-[r^2/l\sqrt{r^2+a^2}]}$.

ÉCONOMIE RURALE. — *Sur la dualité des follicules dans la peau des Ovins algériens.* Note de M. **René Communal** et Mlle **Christiane Adrover**, présentée par M. Gaston Ramon

On sait que la toison de tous les moutons à laine présente de façon éphémère ou permanente deux types de phanères : la laine et le jarre, à caractères physiques et mécaniques nettement différents. Même les mérinos de Rambouillet montrent encore à la naissance, une production caduque, le « jarre volant », qui disparaît peu après. Cependant, les poils de jarre, peuvent demeurer et dominer dans les toisons de certaines races algériennes.

Nous avons effectué des biopsies au niveau du milieu de la dernière côte chez des moutons algériens (race arabe) à toison jarreuse et chez des moutons mérinos du Chatillonnais.

Quatre-vingt-dix-sept préparations ont été examinées avec les méthodes tinctoriales habituelles (hématoxyline ferrique, éosine, picro, ponceau, etc.) ou, sans coloration, avec le microscope à contraste de phase.

Toutes les inclusions ont été réalisées en paraffine et les coupes mesurent, en moyenne, de 2 à 5 μ d'épaisseur. Des mensurations et des photomicrographies complètent ces premiers examens.

A l'issue de ce travail préliminaire, nous avons constaté chez le Mouton arabe, que le *jarre* semble provenir d'une papille bien développée et fonctionnelle. Son follicule présente des assises régulières et organisées. Il se rapproche du type décrit sous le nom général de poil.

La *laine* paraît naître d'une papille en fente étroite et manquant d'activité. Son follicule a des cellules peu nombreuses, disposées en assises réduites, désorganisées à partir de l'étranglement bulbaire.

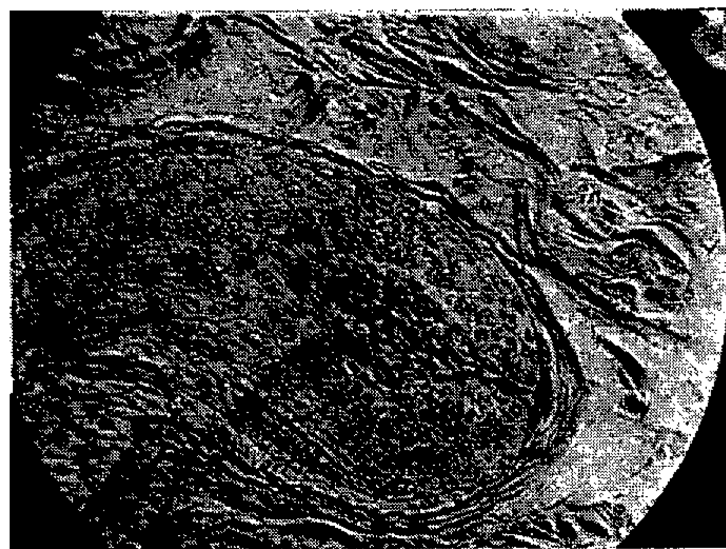


Fig. 1. — Follicule jarreux (papille et bulbe) × 200.

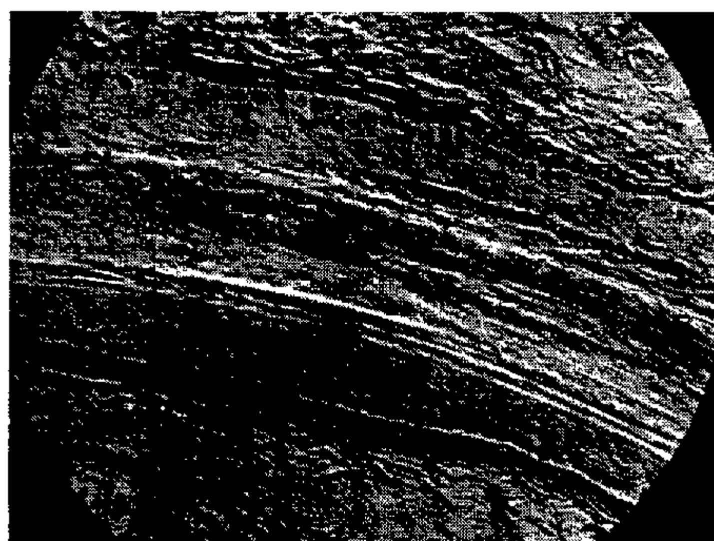


Fig. 2. — Follicule jarreux (corps du follicule) × 200.

Le *follicule jarreux* est enveloppé dans une gaine dermique parfaitement différenciée. Il repose sur une papille large, profonde, « vivante ». L'étranglement bulbaire, légèrement marqué, comprime très peu les différentes assises des cellules épithéliales externes et internes et n'altère pas l'organisation cellulaire qui persiste longtemps; la zone kératogène typique cède peu à peu la place à une franche kératinisation.



Fig 3. — Follicule lainier (papille et bulbe) × 200.



Fig. 4. — Follicule lainier (ensemble du follicule) × 200.

La zone basilaire de la gaine externe reste, sur toute la longueur du follicule, constituée par des cellules régulières, ordonnées, sans altérations nucléaires ou cytoplasmiques.

Le *follicule lainier*, à l'opposé du précédent, est mal protégé et peut être mal

nourri par une gaine dermique mince, parfois interrompue. Il semble créé par une papille maigre, étroite, peu active. L'étranglement bulbaire, très proche de cette zone génératrice, est, en général, fortement accusé et semble léser les cellules sous-jacentes. La kératinisation est plus précoce et plus brutale que dans le follicule jarreux.

L'état de la papille, l'apparence de la couche basilaire de la gaine externe, l'importance et le niveau de l'étranglement bulbaire, l'aspect des assises cellulaires dans leur ensemble, le niveau de kératinisation permettent la discrimination histologique.

Nous croyons donc avoir observé, dans la peau des ovins algériens examinés, deux types extrêmes de follicules alors que dans la peau des ovins mérinos nous n'avons pas remarqué semblable différence.

EMBRYOGÉNIE EXPÉRIMENTALE. — *Mise en évidence d'enzymes « de l'éclosion » chez la Grenouille agile; intérêt de leur utilisation en embryologie expérimentale.* Note (*) de M. **Roger Cambar**, transmise par M. Maurice Caullery.

Dans divers groupes zoologiques, on a montré qu'au moment de l'éclosion, les embryons sécrètent des substances douées de propriétés enzymatiques assurant la destruction, le plus souvent partielle, des enveloppes embryonnaires. Ces substances contribuent donc, à des degrés divers, encore mal précisés dans la plupart des cas, aux processus normaux de l'éclosion.

Chez les Amphibiens Anoures, il est extrêmement difficile, sinon pratiquement impossible, de libérer le très jeune embryon, de forme sphérique, de sa membrane vitelline. Le seul procédé efficace consiste à utiliser des méthodes chimiques relativement brutales, d'un emploi peu souhaitable.

Le déganguage complet par des moyens mécaniques, le seul ne provoquant avec certitude aucun dommage à l'embryon, n'est réalisable qu'à un stade avancé du développement (neurula âgée). Cette difficulté constitue un obstacle ou une gêne dans les recherches d'embryologie expérimentale sur de jeunes germes d'Anoures.

Nous nous sommes proposé de rechercher, chez les embryons de Grenouille agile (*Rana dalmatina* Bon.), l'existence de substances possédant une semblable activité enzymatique, et les conditions de leur utilisation pratique au déganguage expérimental de très jeunes embryons.

Cette sécrétion enzymatique a été décelée depuis longtemps chez quelques espèces d'Amphibiens (Wintrebert et coll.), plus récemment par

(*) Séance du 20 juillet 1953.

Cooper (1929) et Margherita (1950), mais sans avoir fait l'objet d'une étude détaillée, ni d'une utilisation expérimentale.

A priori, on peut supposer que la production des substances recherchées débute peu avant l'éclosion, et atteint son maximum au moment de la libération de l'embryon. Dans le même temps, des modifications de perméabilité de la membrane vitelline devraient pouvoir être décelées, et nous renseigner, par leur importance, sur le degré de digestion des membranes. D'éventuelles altérations de ces dernières ont été recherchées chez des embryons d'âge croissant, normalement pourvus de leurs membranes, au moyen de radio-isotopes ajoutés à l'eau d'élevage (^{131}I et ^{32}P, en particulier). La mesure, au compteur de Geiger-Müller, de la quantité de radio-isotopes fixée, dans le même temps, par les divers embryons, renseigne sur l'intensité de passage à travers la membrane vitelline. Cette dernière présente, certes, vers la fin du stade embryonnaire, un amincissement notable, mais contrairement à nos hypothèses, sa perméabilité ne subit aucune variation significative au moment de l'éclosion. La perméabilité de la membrane vitelline paraît donc largement indépendante d'une éventuelle sécrétion d'enzymes.

Une recherche systématique fut alors entreprise sur des embryons d'âge rigoureusement connu, depuis le stade de bourgeon caudal jusqu'à celui des branchies externes bien développées (soit entre 3 jours et 8 jours après la fécondation, à la température de 20°). Des lots de 20 embryons, entièrement dégangués au moyen de pinces, sont placés, pendant un temps variable, dans une petite quantité de liquide de Holtfreter (1 à 2 cm^3) à la température de 20°. L'activité enzymatique de cette « eau d'embryons » est recherchée par action sur de très jeunes embryons pourvus de leur membrane vitelline.

Résultats. — La sécrétion de substances douées de propriétés enzymatiques apparaît chez l'embryon avant l'éclosion spontanée (24 à 36 h), pour atteindre une valeur maximum au moment de l'éclosion, et pendant les deux jours suivants. A ce moment, de jeunes larves séjournant pendant 12 h dans le liquide physiologique confèrent à ce dernier une remarquable activité enzymatique. Ce liquide dissout totalement les enveloppes embryonnaires (secondaires et tertiaires) de germes normaux, après immersion de 6 à 8 h.

Des essais de localisation de cette sécrétion ont été entrepris et ont porté sur les organes dont l'apparition, le développement, l'involution rapide correspondent, dans le temps, aux variations quantitatives de la sécrétion. En particulier, de nombreuses ablations d'organes adhésifs ont été effectuées, ainsi que des macérations de ces organes dans une petite quantité de liquide physiologique. Aucun résultat notable n'a été obtenu.

L'eau d'embryons ou de jeunes larves de Grenouille agile devient inactive après chauffage à 70° pendant quelques minutes. Après 20-25 jours de conservation à la glacière (4°), son activité reste inaltérée. Elle paraît être sans action sur les membranes d'autres espèces d'Amphibiens Anoures (g. *Bufo*, en particulier). Il semble donc que ces différentes propriétés permettent d'attribuer à ces substances une nature enzymatique; il s'agit probablement de mucopolysaccharases, au sens large.

Nous avons utilisé avec succès ces extraits enzymatiques pour le déganguage expérimental des stades embryonnaires très précoces. Dès les premières pontes, nous plaçons des embryons à l'étuve à 20°, afin d'accélérer leur développement et d'obtenir rapidement un extrait enzymatique. Ce dernier, conservé à la glacière, sert au déganguage des germes de la même ponte élevés à basse température (4 à 6°), ou des embryons ultérieurement récoltés.

En pratique, dès leur éclosion spontanée, les larves sont placées par lots de 20 dans 2 cm^3 de liquide de Holtfreter, à 20° C. Après 12 h de contact, le liquide obtenu permet le déganguage total des embryons en 6 à 8 h. Cette « éclosion » expérimentale prématurée n'entrave en aucune façon le développement normal des embryons, quel que soit le stade auquel le traitement est effectué (même pendant la gastrulation).

BIOCHIMIE THÉORIQUE. — *Interaction donneur-accepteur et catalyse enzymatique.* Note de Mme **Andrée Goudot**, présentée par M. Louis de Broglie.

1. Suivant la théorie de Robert S. Mulliken sur l'interaction donneur-accepteur on peut écrire la fonction d'ondes correspondant à l'état normal d'un composé moléculaire :

$$\psi_N = a\psi_0 + b\psi_1 + c\psi_2 + \ldots.$$

En appliquant cette théorie à l'étude de l'hydrolyse de la liaison peptidique nous pouvons établir l'équation générale [1]

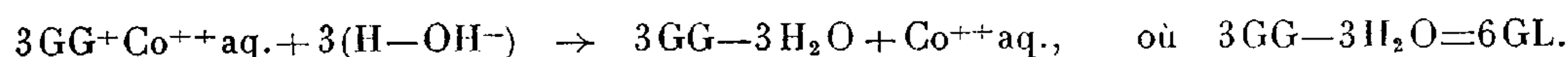
$$\psi_{\text{complexe}} = a\psi(Co^{++}, 3\,GG) + b\Sigma\psi(2\,GG\,Co^{+} - GG^{+}) + c\Sigma\psi(2\,GG\,Co^{+++} - GG^{-}).$$

Dans laquelle : $a\psi(Co^{++}, 3\,GG)$ correspond à l'état initial où les molécules Co^{++} et 3 GG sont suffisamment éloignées pour considérer qu'il n'y a pas de liaison entre elles. $b\Sigma\psi(2\,GG\,Co^{++} - GG^{+})$ fonction relative à la formation de liaisons électrovalentes entre l'accepteur à orbitales vacantes Co^{++} et le donneur GG (à électrons π donneurs) $c\Sigma\psi(2\,GG\,Co^{+++} - GG^{-})$ fonction correspondant à la formation de liaisons covalentes à l'intérieur du complexe cobaltique. On doit avoir $a > b > c$.

---

(1) R. S. Mulliken, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 3, 1952, p. 811 documents personnels.

Considérons un cas limite où c est négligeable devant a et b. Le système est formé des molécules initiales et des molécules de complexe cobalteux en milieu aqueux. Le complexe cobalteux est d'après les résultats expérimentaux paramagnétique, donc ionique, de plus il est réducteur et facilement dissocié par H_2O. Théoriquement nous avons entre le complexe et le solvant une réaction dissociative de transfert de charge assistée par le solvant que l'on peut schématiser ainsi :

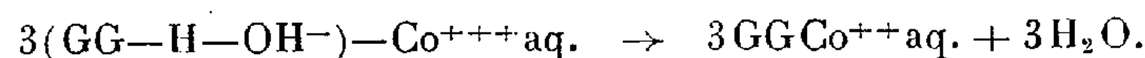


$$3\,GG^{+}Co^{++}aq. + 3(H{-}OH^{-}) \rightarrow 3\,GG{-}3\,H_2O + Co^{++}aq., \quad \text{où} \quad 3\,GG{-}3\,H_2O{=}6\,GL.$$

Les molécules de glycine sont paramagnétiques $M_{GL} = 15,7$. Les molécules de glycine libérées peuvent réagir avec l'enzyme. On a alors, en admettant que l'hydrolyse soit complète, le système

$$\psi = a\psi(Co^{++}, 6\,GL) + C\Sigma\psi(5\,GL\,Co^{+++} - GL^{-}),$$

$C\Sigma\psi(5\,GL\,Co^{+++} - GL^{-})$ correspond à la formation de liaisons covalentes, le complexe cobaltique étant un complexe covalent. Ces complexes sont connus pour être expérimentalement beaucoup plus stables que les complexes cobalteux. Ici le solvant doit assister la polymérisation suivant la théorie de Mulliken. On doit avoir la relation suivante :



$$3(GG{-}H{-}OH^{-}){-}Co^{+++}aq. \rightarrow 3\,GGCo^{++}aq. + 3\,H_2O.$$

La stabilisation du complexe par le solvant donne une raison pour que l'hydrolyse soit plus facile que la synthèse.

2. L'énergie de formation du complexe est donnée par [1] : $Q = (W_A + W_B) - W_N$; W_A, énergie libre de formation de Co^{++} lorsqu'il est éloigné de B a pour valeur — 12.800 cal. ; W_B, énergie libre de formation des trois liaisons π donneuses. Pour une liaison peptidique [2] dans le cas de la glycylglycine à 37°5 :

$$\Delta F = 4\,130 \text{ cal.} \qquad \text{d'où} \qquad W_B = 12\,390 \text{ cal.}$$

Q, énergie de formation du complexe cobalteux est d'après Lamb et Larson de — 57 470 cal.

D'où pour W_N une valeur calculée approximative de 57 kcal. Cette énergie correspond à l'interaction entre donneur et accepteur à l'intérieur du complexe. Elle équivaut pour chacune des liaisons donneuses à une perte d'énergie de 19 kcal. valeur qui correspond bien à celle trouvée expérimentalement pour la baisse d'énergie d'activation dans la catalyse enzymatique.

---

(2) R. Wurmser, Cours professé à la Sorbonne.

RADIOBIOLOGIE. — *Modification de la fragilité des hématies chez le Cobaye irradié en totalité.* Note (*) de Mme **Odette Lartigue** et M. **Jean-François Duplan**, présentée par M. Antoine Lacassagne.

Chez le Cobaye irradié, la fragilité des hématies chauffées à 54° en milieu hypotonique glucosé est augmentée à partir du 6e jour après l'irradiation et va en s'accentuant jusqu'au 12e jour. Ce phénomène est en rapport avec l'apparition de modifications morphologiques des globules rouges.

La pathogénie de l'anémie due aux radiations ionisantes reste très obscure; l'aplasie médullaire et les hémorragies ne suffisent pas à l'expliquer comme le pensait Fabricius Möller [1], et il est nécessaire de faire appel à un processus de destruction supplémentaire. Certaines considérations histo-pathologiques et biochimiques plaident en faveur de phénomènes hémolytiques, encore que la fragilité osmotique [2] et mécanique [3] des hématies de chien irradié soit normale et que seuls Goldschmidt et al. [4] aient pu montrer une fragilité thermique passagère du sang total survenant dans les 24 premières heures après l'irradiation chez le Rat.

Reprenant ces recherches sur le Cobaye irradié avec 500 r de rayons X, suivant une technique d'hémolyse qui associe une température de 54° à une hypotonie en milieu glucosé [5], nous avons pu mettre en évidence sur le sang total une diminution de la fragilité des hématies entre le 3e et le 4e jour après irradiation, suivie d'une fragilité normale ou augmentée passagèrement (*fig.* 1).

L'isolement des globules et du plasma nous a montré que le plasma de Cobaye irradié était doué d'un pouvoir inhibiteur élevé vis-à-vis des phénomènes hémolytiques étudiés, ce qui pouvait masquer des modifications de la fragilité globulaire. Nous nous sommes arrêtés à la technique suivante : le sang du cobaye est recueilli sur héparine et les hématies sont lavées trois fois dans une solution de chlorure de sodium isotonique tamponnée à pH 7,2 [6] avec laquelle on reconstitue une suspension contenant 5 à 6 millions d'hématies par millimètre cube. Cette suspension globulaire est diluée au 1/150e dans une solution glucosée à 2,2 % contenant 22 % de tampon à pH 7,2. Ce mélange est porté à 54° et des lectures de l'hémolyse sont faites au bout de 30, 40, 50, 60, 70 et 75 mn par comparaison

(*) Séance du 15 juillet 1953.

(1) *C. R. Soc. Biol.*, **87**, 1922, p. 759.

(2) J. B. Fields et P. E. Rekers, *Amer. J. Med. Sc.*, **218**, 1949, p. 1.

(3) R. W. Davis, N. Dole, M. J. Izzo et L. E. Young, *J. Lab. et Clin. Med.*, **35**, 1950, p. 528.

(4) L. Goldschmidt, R. L. Rosenthal, V. P. Bond et M. C. Fishler, *Amer. J. Physiol.*, **164**, 1951, p. 202.

(5) O. Lartigue et J. F. Duplan, *Comptes rendus*, **236**, 1953, p. 1442.

(6) E. Ponder, *Hemolysis and related phenomena*, Grune and Stratton, 1948, New-York.

avec une suspension globulaire au 1/150ᵉ totalement hémolysée dans l'eau distillée. Les lectures sont faites au photomètre avec une longueur d'onde de 550 mμ. Dans ces conditions l'hémolyse 50 % ± 5 est obtenue en 70 mn chez les Cobayes normaux. Nous avons ainsi pu mettre en évidence une augmentation très nette de la fragilité thermique des hématies en milieu glucosé hypotonique (*fig.* 2). Du 5ᵉ au 7ᵉ jour cette fragilité n'apparaît

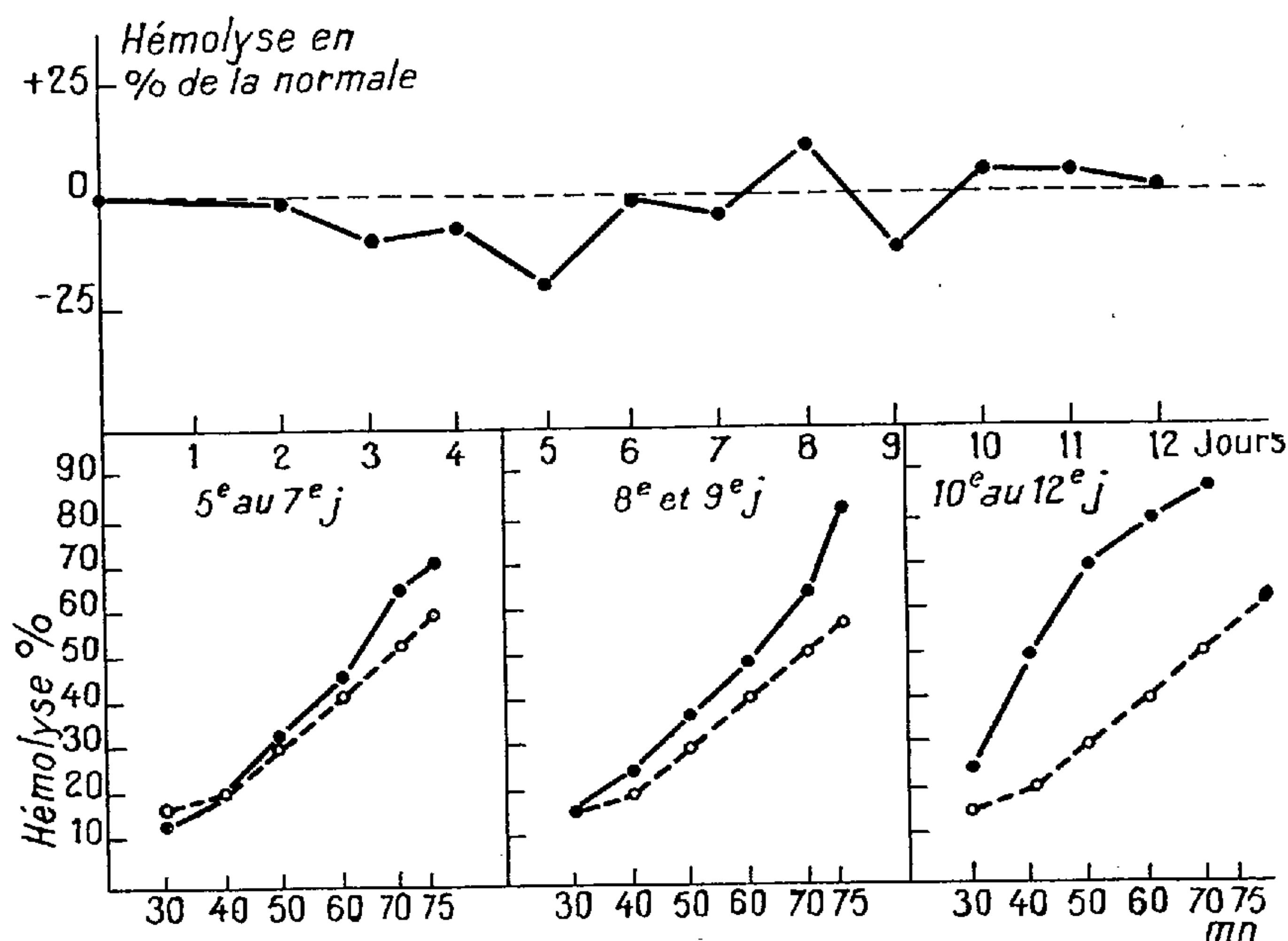


Fig. 1 et 2 : ———— cobayes irradiés; ······· cobayes normaux.

que lors de crises passagères, mais par la suite elle augmente régulièrement jusqu'au 12ᵉ jour. Au delà de cette date, les cobayes sont morts ou mourants.

Cette fragilité des globules rouges est en rapport avec le nombre des sphérocytes et des microsphérocytes observés sur lame, ainsi qu'avec la fréquence des images de fragmentation globulaire et il semble logique de rapprocher ces constatations des observations faites par Shen, Ham et Fleming (⁷) sur le sang des brûlés. Ce sont probablement ces hématies altérées qui sont électivement détruites par les macrophages spléniques et accessoirement par ceux du foie et de la moelle osseuse; chez des cobayes splénectomisés puis irradiés on constate, en effet, une très forte et très précoce augmentation des altérations globulaires alors que le nombre des hématies est encore normal au 12ᵉ jour après l'irradiation.

La séance est levée à 15 h 45 m. L. B.

(⁷) *New England J. Med.*, 229, 1943, p. 701.

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 3 AOUT 1953.

PRÉSIDENCE DE M. MAURICE CAULLERY.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS
DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE

BALISTIQUE. — *Sur les détonations balistiques engendrées par les avions supersoniques.* Note de M. **Ernest Esclangon**.

Les détonations produites par les avions supersoniques, qui ont si vivement attiré l'attention, ont suscité des explications diverses dont beaucoup sont insuffisantes ou erronées. Nous ne croyons pas inutile de revenir sur cette question [1] pour en préciser certains côtés, question dont l'étude expérimentale sur les projectiles et notamment les projectiles de gros calibre, en a fourni une théorie cohérente et bien éprouvée.

Considérons le cas type d'un avion, qui, en A sur sa trajectoire, atteint et dépasse, en *vitesse croissante*, celle du son, pour ensuite, après un maximum en *m*, repasser en B, par cette même vitesse, en *vitesse décroissante*.

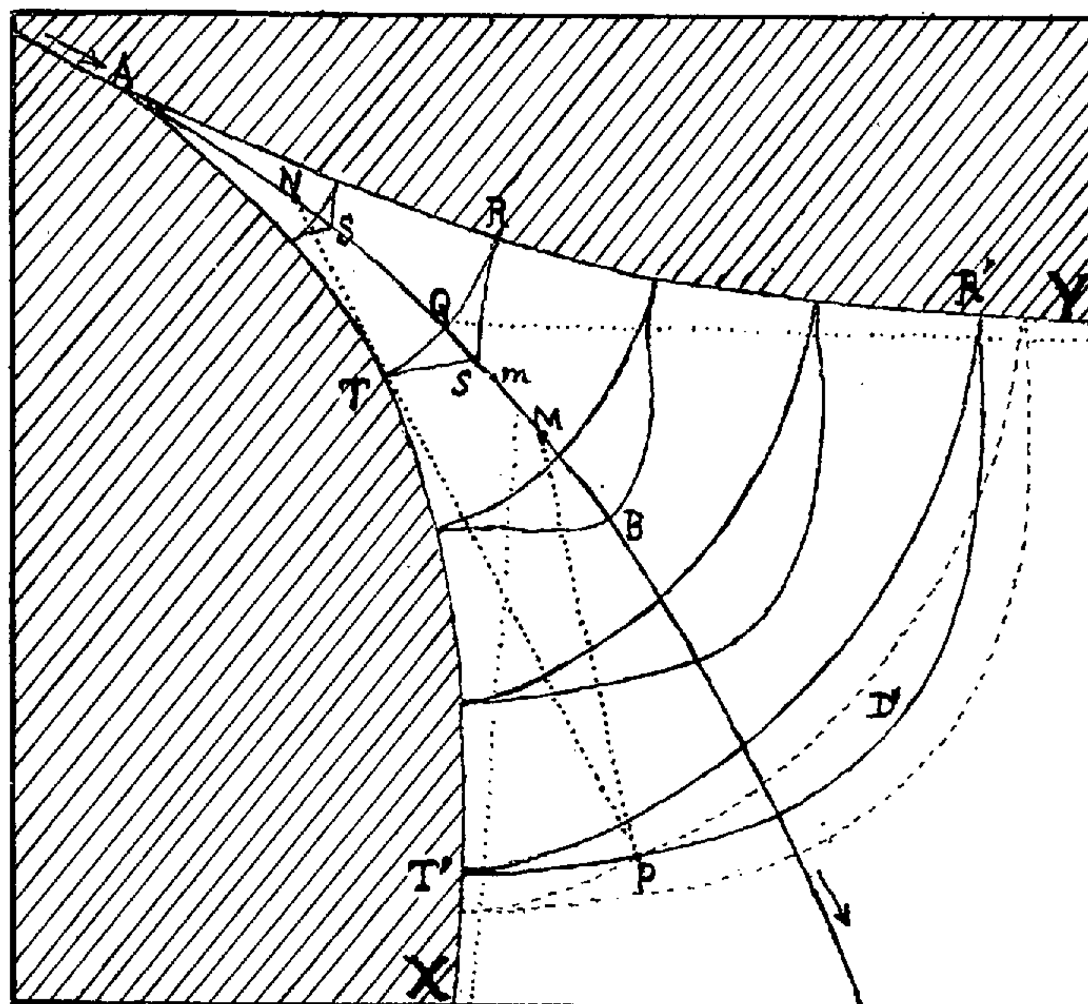
A partir du point A, se développe une onde aérienne, ou *onde balistique*, dont le front se compose de deux nappes, l'une en avant, telle que RST, ayant son sommet S à l'avion, tant que celui-ci conserve une vitesse supérieure à celle du son; l'autre, en arrière, telle que RQT, se rapprochant d'autant plus d'une forme sphérique, centrée sur le point A, que le dépassement de la vitesse du son en A a été plus accéléré. Ces deux nappes se raccordent tangentiellement entre elles sur une surface focale conique (en forme d'entonnoir) XAY qui les contient et à l'intérieur de laquelle progressent les deux nappes, se développant chacune, *dans le sens de ses normales*, avec la vitesse du son. Lorsque en B, l'avion repasse, en vitesse décroissante, par celle du son, la nappe avant de l'onde qui, jusque là, avait son sommet à l'avion, devient, en ce point, normale à la trajectoire; elle se détache du mobile, mais continue à se propager d'elle même dans le sens de ses normales, en R'DT' Toutefois, il n'y a plus, à

---

[1] *Comptes rendus*, **235**, 1952, p. 1177 et 1257, et *Acoustique des canons et des projectiles*, Paris Gauthier-Villars 1925.

partir de ce moment, formation d'éléments nouveaux dans cette nappe de l'onde balistique.

Lorsque le front de l'onde (de l'une ou l'autre de ces deux nappes) passe par l'oreille d'un observateur, celui-ci perçoit son passage sous la forme d'une détonation. Si l'observateur se trouve à l'extérieur de la



surface conique XAY (partie hachurée) aucune détonation ne sera perceptible pour lui. Il entendra seulement le bruit continu de l'avion sous sa forme habituelle. Si l'observateur P est au contraire à l'*intérieur* de la région XAY, il sera rencontré successivement par les deux nappes de l'onde, et doit de ce fait, entendre deux détonations. La première, au passage du front avant de l'onde, provient du point M de la trajectoire (lorsque l'avion est passé en M), la droite MP étant normale à l'onde.

Le point M correspond à un temps *minimum*, c'est-à-dire que tous les ébranlements acoustiques produits par l'avion au voisinage de M, parviennent en P, *après* la détonation balistique correspondante; en particulier les ébranlements à évolution périodique provenant de l'avion (tourbillons de l'arrière, moteurs, etc.); mais leur perception en P débute sur un ton infiniment aigu, car à ce moment l'avion s'approche de l'observateur avec la vitesse du son (principe de Doppler-Fizeau). C'est sans doute cette circonstance de son très aigu, accompagnant la détonation, qui donne l'impression de coup de gong.

Après le passage en P, du front avant de l'onde, l'observateur est rencontré par la nappe arrière, donnant lieu à une détonation, provenant

d'un point N (lorsque l'avion est passé en N), toujours relativement voisin du point A. Le point N correspond ici, à un temps *maximum*, c'est-à-dire que les ébranlements engendrés par l'avion au voisinage de N, parviennent en P, *avant* la détonation balistique, qui marquerait la fin d'un sifflement sous une forme très aiguë, mais de faible durée. A la vérité on ne sait rien de bien positif sur cette deuxième détonation, dont l'étude est difficile avec les projectiles, car, au départ, le passage par la vitesse du son est pour ainsi dire instantané et le front arrière de l'onde balistique est confondu avec l'onde de bouche. Quant aux projectiles supersoniques de gros calibre, tirés sous grand angle et dont la vitesse sur la branche descendante, devenant inférieure à celle du son, remonte ensuite au-dessus de celle-ci, les occasions de leur observation sont rares et les observations difficiles, en raison de la confusion toujours possible, avec d'autres nappes de l'onde balistique. Il est clair, que cette deuxième détonation doit présenter des différences très notables avec la première. D'abord dans sa structure physique profondément altérée par une sorte d'inversion des ébranlements initiaux sur la trajectoire, ensuite dans son intensité [2], car la nappe de cette fraction de l'onde n'est pas alimentée d'une manière appréciable par le mouvement du mobile (ce qui la distingue du front avant), qu'elle se dilate et se propage sur son seul fond d'énergie. De nouvelles recherches sont à faire sur ce point, possibles avec les avions supersoniques. Il n'est pas invraisemblable d'ailleurs que les détonations multiples observées, proviennent surtout, du front avant des ondes, l'avion passant et repassant successivement plusieurs fois par la vitesse du son.

En résumé, la détonation principale, correspondant au front avant de l'onde, la première entendue, est sans rapport spécial avec les moments où un avion dépasse la vitesse du son, pour y repasser ensuite en vitesse décroissante; elle dépend uniquement des circonstances du mouvement dans l'intervalle. Ainsi, par exemple, pour un observateur qui serait placé sur le chemin d'un avion supersonique, ou dans son voisinage immédiat, la détonation se produirait, invariablement, au passage même du mobile à son niveau. Quant à la deuxième détonation, provenant de la nappe arrière approximativement centrée sur le point de dépassement sonique A, elle demeure mal connue et appelle des recherches nouvelles avec les avions supersoniques. Des recherches nouvelles aussi, s'imposent concernant les effets acoustiques perçus au voisinage immédiat des frontières focales AX, AY des ondes balistiques, recherches impossibles avec les canons en raison de la présence, en ces points, de l'onde de bouche.

---

(2) Les intensités dépendent dans tous les cas des éléments du second ordre de la trajectoire (vitesse et accélération).

Quoiqu'il en soit, à en juger par l'importance des détonations balistiques engendrées par les avions, alors que les vitesses obtenues ne sont que faiblement supersoniques, on peut en inférer de leur violence lorsque des progrès notables auront été réalisés dans cette voie.

Néanmoins, et cette remarque n'est pas inutile, les observations, que avons faites avec les projectiles, ont montré que, de faibles dépassements de la vitesse du son, engendrent des détonations immédiatements très importantes, révélant à ce point de vue comme à d'autres, la véritable discontinuité que représente cette vitesse critique, principalement lorsqu'elle est franchie par vitesses croissantes.

MÉTROLOGIE. — *Sur les facilités respectives de production et d'utilisation des deux étalons envisagés pour la définition du mètre. Conclusion générale.* Note (*) de M. **Albert Pérard**.

Le remplacement de l'étalon du mètre actuel en platine iridié par une onde lumineuse peut être maintenant considéré favorablement. Cependant certaines études doivent encore être exécutées. Il ne semble pas que la 10e Conférence Générale des Poids et Mesures puisse prendre une décision dès 1954.

Dans une Note précédente [1], j'ai discuté brièvement les avantages des deux sortes d'étalons actuellement envisagés pour la définition du mètre, étalon à traits ou onde lumineuse, en ce qui regarde les deux principales qualités à exiger : la permanence, la précision. Il reste à examiner une troisième qualité, qui, quoique d'un ordre moins élevé, a cependant son importance; c'est la *facilité de production et d'emploi.*

Les barres en platine iridié, dont sont constitués les Mètres actuels, et en particulier le Mètre international, ont nécessité des études minutieuses, tant pour obtenir la pureté et l'homogénéité de l'alliage que pour réaliser exactement la forme d'X à talons mettant à nu sur toute la longueur la fibre neutre, destinée à recevoir le tracé. Mais ce travail considérable, si merveilleusement conduit autrefois, nous a laissé un effectif de règles traçables, qui paraît largement suffisant pour tous les besoins de l'avenir. Il n'y a donc lieu de considérer que les facilités des tracés à y effectuer. On a prescrit pour les prototypes nouveaux d'ébarber les traits, plus que ne l'avaient été ceux de 1889. A mon avis, on a eu tendance à aller un peu trop loin dans ce sens; l'ébarbage, adoucit les traits, arrondit leurs bords, qui deviennent flous, difficiles à pointer, surtout à fort grossissement. En plus des qualités de rectitude et de régularité, dont la nécessité est évidente, les traits doivent être tracés fins, principalement dans le

(*) Séance du 27 juillet 1953.

[1] *Comptes rendus*, **237**, 1953, p. 284.

but de pouvoir réduire au minimum cet ébarbage. Finalement le tracé est une opération extrêmement délicate, mais que des établissements spécialisés, comme la Société Génevoise, réussissent à coup sûr de façon irréprochable.

Si la production de l'étalon à traits est donc relativement facile, il n'en va pas de même de son utilisation en haute précision. D'une part, la distribution de l'unité à toutes les contrées du globe ne peut se faire que par le transport, sous surveillance ininterrompue, de précieux colis fort longs et pesants. Et d'autre part, les comparateurs à microscopes sont des installations à poste fixe, encombrantes et très dispendieuses que peuvent seuls se permettre les laboratoires métrologiques de premier ordre (²).

Du côté des longueurs d'onde, il est bien certain que la séparation des isotopes requiert une instrumentation et une technique qui ne se rencontrent qu'en fort peu de points du globe; mais ces isotopes, réalisés en un seul point, pourront vraisemblablement, une fois renfermés dans les lampes émettrices, être répandus sans peine dans le monde entier en quantité suffisante pour doter tous les laboratoires de métrologie. Les conditions, qui seront prescrites pour l'excitation ne paraissent non plus devoir soulever aucune difficulté d'exécution. La diffusion dans tous les pays se ferait ainsi aisément.

Pour les petites longueurs à mesurer, aucun embarras d'emploi; pour les grandes, les interféromètres nécessaires sont des instruments délicats, mais en somme transportables, et d'un maniement bien connu des laboratoires. Dans cette troisième condition, en même temps que dans cette propriété inestimable et constamment recherchée de l'*indestructibilité*, la longueur d'onde jouit d'une supériorité incontestable sur tout étalon matériel; et sans doute est-ce là l'origine de la faveur, que, dès le début, lui ont vouée spontanément les métrologistes.

Quant à la longueur matérielle, dont j'ai parlé à l'occasion de la précision, et qu'il faudra pouvoir mesurer en premier lieu par la longueur d'onde étalon, on a fait remarquer (³) fort justement que les surfaces qui servent à définir les étalons à bouts habituels sont opposées l'une à l'autre, au lieu d'avoir la même orientation. Pour la grande précision que l'on vise, il ne serait pas irréalisable de leur donner cette même orientation, par la forme en gradin du type Michelson, ou mieux encore en double gradin, la deuxième surface parallèle à la première l'encadrant de part et d'autre. C'est sur un étalon de cette sorte qu'il faudrait faire l'estimation

(²) Il faut bien mentionner aussi, à la charge des longueurs à traits, qu'elles donnent prise, plus que toute autre, aux erreurs dues aux équations personnelles des observateurs.

(³) Ch. Volet, *Procès-Verbaux du Comité international des Poids et Mesures*, session 1952, Annexe VI, p. 4.

de la concordance des déterminations à exécuter par plusieurs expérimentateurs au moyen de méthodes différentes.

Dans l'hypothèse où interviendrait alors une décision de principe en faveur de l'étalon, longueur d'onde lumineuse, il y aura enfin le *choix* à faire entre les diverses raies proposées pour la définition. En l'état actuel, le choix se localise entre un isotope particulier, soit du cadmium, soit du mercure, soit du krypton. N'ayant pas fait personnellement d'observations sur un isotope séparé ni du cadmium, ni du krypton, je me trouve assez gêné pour émettre une opinion. Cependant, sur ces trois éléments, les finesses théoriques des raies (Cd à + 280° C, Hg à + 20° C, Kr à — 196° C) proportionnelles respectivement à 2,20 1,22, 0,96 m'inciteraient, en raison de la forte différence, à rejeter d'abord le cadmium, l'hésitation étant seulement permise entre le mercure et le krypton. Par analogie avec les raies des corps naturels (isotopes non séparés), je craindrais que l'intensité des raies du krypton ne fût faible; et il faut bien reconnaître que, même pour l'usage en laboratoire, cela constitue un défaut grave; car, indépendamment de la fatigue qu'il impose à l'observateur, il réagit sur la précision. Il faudrait, à mon avis, écarter encore le rouge du cadmium (s'il ne l'était déjà) et le vert du mercure, pour la seule raison qu'ils sont renversables dans des conditions assez peu différentes des conditions normales d'emploi; je les ai observés renversés. C'est là en effet un vice rédhibitoire; car, à différence de marche fixe, si le phénomène d'interférence est inversé (anneaux clairs tenant la place exactement des anneaux sombres), il est impossible de s'en apercevoir au seul aspect de ces interférences. A l'encontre du krypton, vient cette sujétion de maintenir la lampe dans l'azote liquide avec les difficultés connues pour empêcher les condensations sur la fenêtre où passe le faisceau, alors qu'il suffit d'avoir la lampe à mercure à la température ambiante. De ces inconvénients frappant les unes et les autres de ces raies semble résulter que, si les circonstances de production permettaient d'être assuré contre toute crainte de renversement, la préférence pourrait aller au vert du mercure, extrêmement intense et qui aurait de plus l'avantage de pouvoir être séparé par simple filtre, sans système dispersif; dans le cas contraire, il suffirait de se reporter sur l'un des jaunes de ce mercure.

La conclusion pratique à tirer de cet ensemble assez touffu de faits, c'est d'abord que, à la suite des progrès considérables accomplis dans la métrologie interférentielle, et malgré les objections notables qui subsistent encore, la définition du mètre par une onde lumineuse n'apparaît plus maintenant impraticable, et que les échanges de vue qui vont avoir lieu au Comité consultatif doivent être en tous cas très fructueux. Mais, étant donnés d'une part les quelques légers doutes qui subsistent sur les garanties que pourrait offrir le nouvel étalon, et d'autre part le défaut présent d'unanimité sur

le choix éventuel de la raie, il semble bien impossible d'arriver à une proposition de décision concrète pour la 10[e] Conférence générale, celle de 1954. Je croirais, pour ma part, opportun, que, suivant une procédure déjà acceptée lors du changement des unités électriques, le Comité international sollicite de cette Conférence les pouvoirs nécessaires pour ordonner, luimême, le passage à une nouvelle définition du mètre, quand il le jugera possible, sans avoir à attendre la Conférence générale de 1960.

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Quelques remarques sur la méthode des ombres et celle des stries.* Note (*) de M. **Dimitri Riabouchinsky.**

Mise en évidence des modifications que subissent les images d'un écoulement gazeux, obtenues par le procédé des ombres, à la suite d'un éloignement progressif de la plaque sensible qui les enregistre. Cas de la collision de deux jets gazeux supersoniques. Strioscopie directe, inversée et mixte. Influence de la durée de l'éclairage.

Dans les applications de la méthode des ombres de Dvorak-Boys, on admet généralement que l'éloignement D du verre dépoli ou de la plaque sensible P de l'écoulement étudié E augmente la visibilité de l'ombre de ce dernier, mais au détriment de sa netteté. Il est important de noter cependant que cette ombre peut aussi subir d'autres modifications dépendant de D. En effet, du point de vue optique l'écoulement gazeux E peut être souvent considéré comme un système de lentilles de forme compliquée, dont les foyers, ou les lignes et surfaces d'accumulation de lumière, sont situés à différentes distances de E.

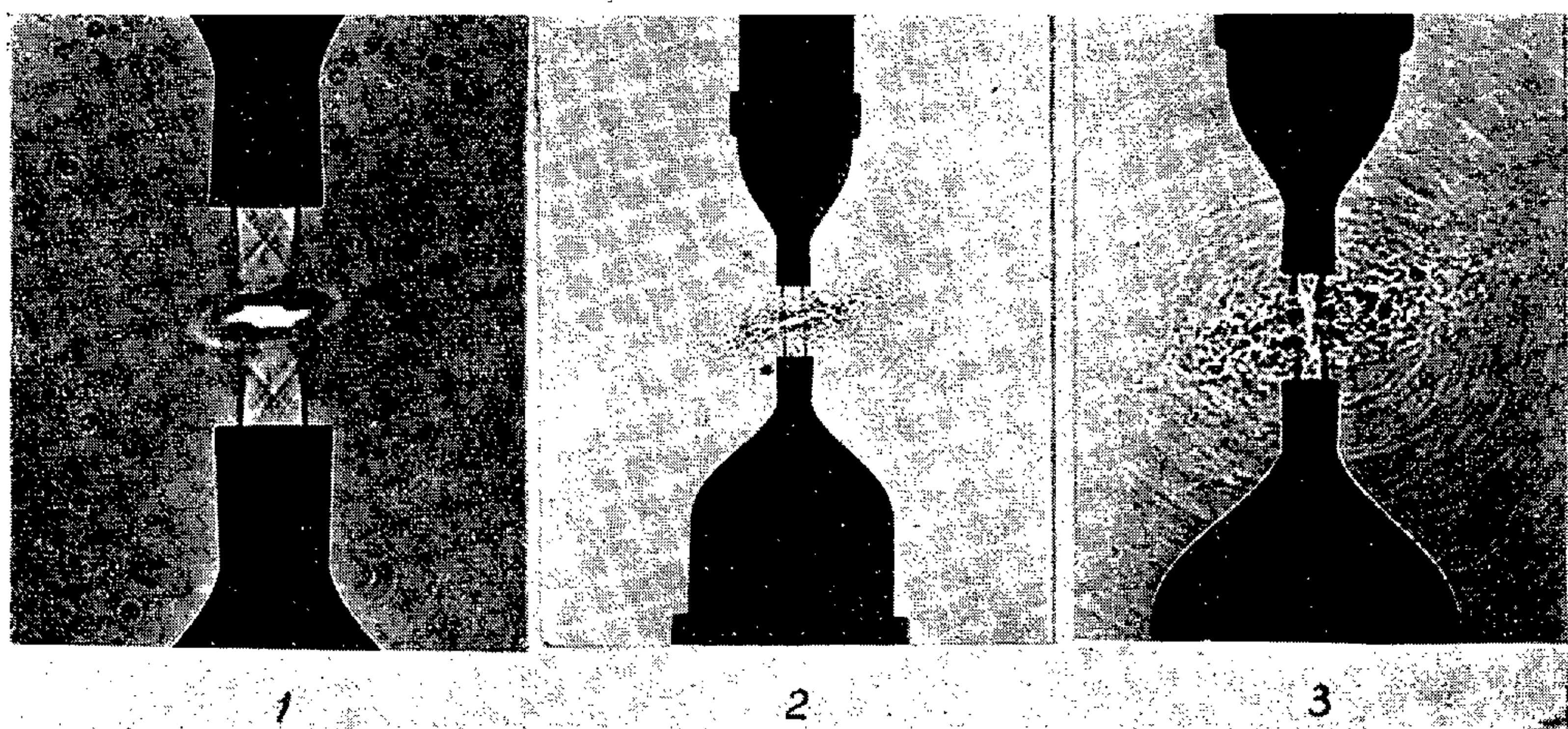
A titre d'exemple considérons le cas de la collision de deux jets gazeux supersoniques ([1]) émis par des tuyères de section circulaire de 2,5 mm de diamètre. Les figures 2 et 3, obtenues en plaçant la plaque sensible à 20 cm et à 1 m des jets, mettent en évidence une accumulation de lumière respectivement sous la forme d'un trait horizontal et d'un trait vertical. L'éclairage utilisé était une lampe à néon Seguin (stroborama). La durée de l'éclair était de l'ordre de grandeur d'un millionième de seconde. L'ombre de la figure 1 correspond au même phénomène, mais elle a été obtenue avec un appareil photographique et une exposition de 1/10[e] de seconde. En assimilant le domaine de recompression de l'air, déterminé par le choc des deux jets, à une lentille torique, dont le vide axial est comblé et les deux rayons de courbure principaux sont R_1 et R_2, et en appliquant les formules

$$\frac{n-1}{\rho}=\frac{n_0-1}{\rho_0}=\frac{0,0003}{0,13}=0,0023, \qquad \frac{1}{f}=2\frac{n-1}{R};$$

(*) Séance du 27 juillet 1953.

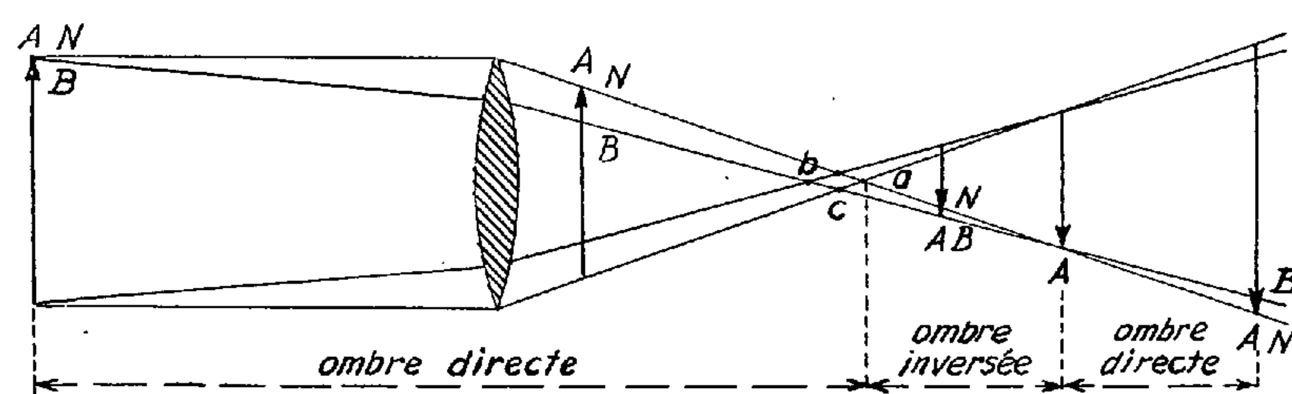
([1]) J. Hartmann, *J. Phys. Rad.*, série VII, 7, 1937, p. 49-57, semble avoir été le premier à étudier la collision de deux jets gazeux supersoniques. Ses observations et celles de la présente Note se complètent mutuellement.

où n est l'indice de réfraction; ρ, la densité supposée égale à $5\rho_0$, on trouve qu'aux distances focales $f_1 = 0,2$ m et $f_2 = 1$ m correspondent les rayons de courbure $R_1 = 0,6$ mm et $R_2 = 3$ mm, ce qui s'accorde assez bien avec la figure 1, si l'on tient compte de son agrandissement.



1 2 3

On voit sur les figures 2 et 3 la turbulence pulsatoire et les mouvements ondulatoires subséquents engendrés par la collision des deux jets. Cette transformation et dissipation d'énergie ne s'accorde guère avec la théorie monodimensionnelle de Hugoniot, mais plutôt avec celle de l'analogie gazodynamique du ressaut (²).

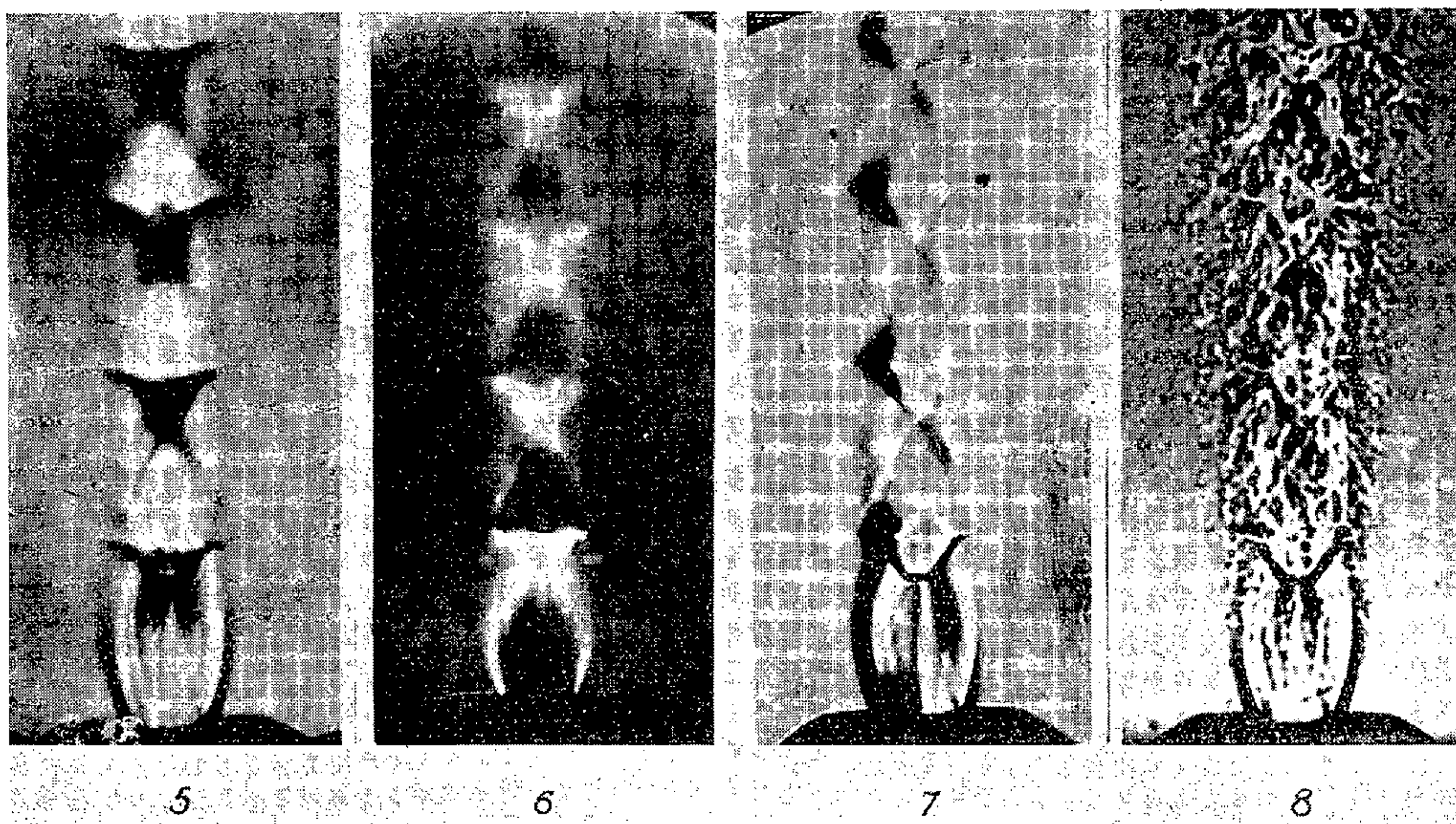


4

L'influence de l'éloignement D peut se manifester aussi sous une forme différente. Si au lieu d'enregistrer l'ombre de l'écoulement directement sur la plaque sensible, on l'enregistre en utilisant un appareil photographique, on constate que pour les petites et grandes valeurs de D cette ombre conserve son aspect ordinaire, mais pour les valeurs moyennes de D elle est inversée, les régions noires (N) deviennent blanches (B) et *vice-versa*. Le schéma 4 permet d'expliquer ce phénomène. Les lettres N et B indiquent respectivement la

(²) D. Riabouchinsky, *Publ. Sc. Techn. Minist. Air*, **108**, 1937, p. 57.

marche du rayon non dévié et celle du rayon dévié par l'écoulement gazeux en A. Dans les intervalles 1 et 3 les rayons N et B conservent la même position par rapport à l'image de A, tandis que dans l'intervalle 2 leur position par rapport à A est inversée.



Les figures 5, 6, 7, qui correspondent aussi à un jet supersonique issu d'une tuyère de section circulaire de 2,5 mm de diamètre, ont été obtenues avec une durée d'exposition d'environ 1/10e de seconde, en appliquant la méthode des stries de Toepler-Foucault, mais sans avoir recours à une lentille placée au devant de l'objectif de l'appareil photographique, et en utilisant, à l'intérieur de la chambre noire de ce dernier, comme *couteau*, un fil en acier de 0,2 mm. Selon que ce fil est fixé en *a*, *b* ou *c* (*fig.* 4), on obtient une strioscopie directe (*fig.* 5), inversée ([3]) (*fig.* 6), ou mixte (*fig.* 7). Cette dernière donne, dans certain cas, l'impression du relief. La figure 8 a été obtenue pour ce même jet par le procédé des ombres avec éclairage au millionième de seconde. Dans ce dernier cas la turbulence masque presque complètement le caractère nettement périodique, tel qu'il apparaît en moyenne d'une durée d'exposition suffisamment longue.

M. Thomas Wallace adresse en hommage à l'Académie son ouvrage intitulé *Science and Fruit* en collaboration avec M. R. W. Marsh.

([3]) L'appellation « strioscopie inversée » a été introduite par J. Dupuy (*Publ. Sc. Techn. Minist. Air*, 150, 1939, p. 250) pour désigner la captation sur une plaque sensible des rayons non déviés, en éliminant les rayons déviés par un diaphragme creux.

CORRESPONDANCE.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

The Story of Mond Nickel. Written for The Mond Nickel Company's Jubilee, by A. C. Sturney.

ALGÈBRE. — *La non-existence des extensions d'une certaine forme.* Note de M. **Marc Krasner**, présentée par M. René Garnier.

Dans un article récemment publié (1), j'ai démontré que si un corps k n'est pas une extension algébrique d'un champ de Galois, il n'existe aucune extension algébrique $K \neq k$ de k telle que tout $\alpha \in K$ soit un zéro d'un polynome $f_\alpha(x) \in k[x]$ de la forme $f_\alpha(x) = x^{n(\alpha)} - x - a_\alpha$, $n(\alpha)$ et a_α pouvant dépendre de α comme paramètre. La présente Note généralise comme suit ce résultat.

Théorème. — *Soit* K *une extension algébrique séparable d'un corps k, qui n'est pas une extension algébrique d'un champ de Galois, telle que tout $\alpha \in K$ annule un polynome $f_\alpha(x) \in k[x]$ de la forme $f_\alpha(x) = x^{n(\alpha)} + a(x) + \varphi(x;\alpha)$, où $a(x)$ est un polynome $\in k[x]$, indépendant de α et se divisant exactement par une certaine puissance x^m de x, où $n(\alpha) > m$ et où $\varphi(x;\alpha) \in k[x]$ est un polynome en x de degré $< m$, $n(\alpha)$ et $\varphi(x;\alpha)$ pouvant dépendre de α comme paramètre. Alors, on a $(K:k) \leqq m$.*

Démonstration I. — *Il suffit de prouver le théorème pour les extensions simples* (donc, de degré fini, puisque algébriques). En effet, si K/k satisfait aux hypothèses du théorème, et si $(K:k) > m$, il existe, en vertu de la séparabilité de K/k, un $\alpha \in K$ tel que $(k(\alpha):k) > m$ et $k(\alpha)/k$ satisfait aussi aux hypothèses du théorème.

2. Soit A une algèbre avec unité sur un corps k, et soit $\alpha \in A$. Alors, *s'il existe un polynome fixe $c(x) \in k[x]$, se divisant exactement par x^m, et un sous-ensemble infini $\Lambda \subseteq k$ tels que, pour tout $\lambda \in \Lambda$ on puisse trouver un polynome $\psi(x;\lambda) \in k[x]$ de degré $< m$ de manière que $c(\lambda\alpha) + \psi(\lambda\alpha;\lambda) = 0$, il existe un polynome $f(x) \in k[x]$ de degré m que α annule.* En effet, si $m+t$ est le degré de $c(x)$ et si $c(x) = \Sigma c_i x^{m+i}$ $(c_0 \neq 0)$, $y_0 = c_0\alpha^m$, $y_1 = c_1\alpha^{m+1}$, $\ldots$, $y_t = c_t\alpha^{m+t}$ est, pour tout $\lambda \in \Lambda$ non-nul, une solution de l'équation linéaire $y_0 + \lambda y_1 + \ldots + \lambda^i y_i + \ldots + \lambda^t y_t = -\lambda^{-m}\psi(\lambda\alpha;\lambda)$. Donc, si $\lambda_0, \lambda_1, \ldots, \lambda_t$ sont t éléments distincts non-nuls de Λ, ces valeurs des y_i forment aussi une solution du système linéaire non-homogène $\Sigma\lambda_q^i y_i = -\lambda_q^{-m}\psi(\lambda_q\alpha;\lambda_q)$ $(q = 0, 1, \ldots, t;\ i = 0, 1, \ldots, t)$ à coefficients dans A. Mais le système homogène correspondant $\Sigma\lambda_q^i y_i = 0$ a tous ses coefficients dans k et son déterminant, qui est un vandermondien, n'est

(1) *Amer. Journ. of Math.*, vol. 75, 1953, p. 112-116.

pas nul. Il en résulte, par élimination, que tout $c_i\alpha^i$ est une combinaison linéaire, à coefficients dans k, $\Sigma\theta_q^{(i)}\psi(\lambda_q\alpha\,;\,\lambda_q)$ $(q=0, 1, \ldots, =t\,;\ \theta_q^{(i)}\in k)$ des $\psi(\lambda_q\alpha\,;\,\lambda_q)$. Ainsi, α annule le polynome $f(x)=c_0x^m-\Sigma\theta_q^{(0)}\psi(\lambda_qx\,;\,\lambda_q)$ à coefficients dans k, dont le degré est m.

3. *Soit* K/k *une extension, satisfaisant aux conditions du théorème. Si* α *est un élément de* K *tel que* $(k(\alpha):k)>m$ *et si* $\lambda_1, \lambda_2, \ldots, \lambda_q, \ldots$ *est une suite infinie d'éléments de* k *distincts deux à deux, on a* $n(\lambda_q\alpha)\to+\infty$ *quand* $q\to+\infty$. En effet, s'il n'en était pas ainsi, il y aurait une infinité de q pour lesquels $n(\lambda_q\alpha)$ aurait une valeur fixe n. Dès lors, si l'on pose $A=K$, $c(x)=x^n+a(x)$ et si l'on prend comme Λ l'ensemble des λ_q tels que $n(\lambda_q\alpha)=n$, les conditions de 2 se trouvent satisfaites, et α annule un polynome $f(x)\in k[x]$ de degré m, contre l'hypothèse.

4. Soit K un corps, et soit $W=\{|\ldots|_1, |\ldots|_2, \ldots, |\ldots|_s\}$ un ensemble de valuations (non-triviales), non-équivalentes deux à deux, de K. On appellera W-*métrique de* K sa métrique, définie par la distance $d_W(\alpha, \beta)=\operatorname{Max}|\alpha-\beta|_i$. Les valuations non-équivalentes en nombre fini étant mutuellement indépendantes, le complété K_W de K par rapport à sa W-métrique, organisé par les prolongements continus de cette métrique et de l'addition et de la multiplication de K, est isomorphe, en tant qu'anneau métrique, à la somme directe $\bigoplus_i K_i$ des complétés K_i de K par rapport aux $|\ldots|_i\in W$, K_i étant organisé par la métrique de sa valuation $|\ldots|_i$ et la métrique de $\bigoplus_i K_i$ étant celle de l'espace produit.

Soit K une extension algébrique séparable de degré fini d'un corps k, et soit $|\ldots|$ une valuation (non-triviale) de k. Soit $W=\{|\ldots|_1, |\ldots|_2, \ldots, |\ldots|_s\}$ l'ensemble de toutes les valuations de K prolongeant $|\ldots|$. Alors, si l'on considère K comme une k-algèbre, l'extension $K_{\bar{k}}$ de K par le complété $\bar{k}$ de k par rapport à $|\ldots|$ est, en tant qu'algèbre, égale à $\bigoplus_i K_i$, tout $\alpha\in\bar{k}$ étant identifié avec l'élément de $\bigoplus_i K_i$, dont la composante, dans tout K_i, est α. $K_{\bar{k}}=K_W$ est un espace vectoriel sur $\bar{k}$, et toute base minimale de K/k en est une de $K_{\bar{k}}/\bar{k}$. C'est donc un espace vectoriel de rang fini $(K_{\bar{k}}:\bar{k})=(K:k)$ sur un corps valué complet $\bar{k}$, et, par suite, l'unique topologie de $K_{\bar{k}}$, compatible avec sa structure d'espace vectoriel sur $\bar{k}$, est sa topologie « triviale ». Or, la W-métrique de $K_{\bar{k}}=K_W$ est, évidemment, induite par la norme $\|\xi\|=\operatorname{Max}|\xi_i|_i$ (où $\xi\in K_W$ et où ξ_i est la composante de ξ dans K_i), et cette norme est compatible avec la structure d'espace vectoriel de $K_{\bar{k}}/\bar{k}$, car, si $\alpha\in\bar{k}$, on a $\|\alpha\xi\|=\operatorname{Max}|(\alpha\xi)_i|=\operatorname{Max}(|\alpha|_i|\xi_i|_i)=\operatorname{Max}(|\alpha||\xi_i|_i)=|\alpha|.\operatorname{Max}|\xi_i|_i=|\alpha|.\|\xi\|$. Ainsi, *la topologie de* $K_{\bar{k}}=K_W$, *induite par sa* W-*métrique, est la topologie triviale de l'espace vectoriel* $K_{\bar{k}}/\bar{k}$, *et si une suite de combinaisons linéaires d'éléments de* K, *linéairement indépendants par rapport à* k *à coefficients dans* $\bar{k}$, *converge dans* $K_{\bar{k}}$, *les suites des coefficients correspondants de ces combinaisons convergent dans* $\bar{k}$.

Si, en plus, $K = k(\alpha)$, α *ne peut annuler dans* $K_{\bar{k}}$ *un polynome à coefficients dans* $\bar{k}$ *et de degré* $< (K:k)$.

5. Si k n'est pas une extension algébrique d'un champ de Galois, il possède une valuation non-archimédienne non-triviale $|\ldots|$, et le groupe E des unités de k par rapport à $|\ldots|$ est dense en soi. Soit K/k une extension simple satisfaisant aux hypothèses du théorème et telle que $(K:k) > m$, et soit W l'ensemble des valuations de K prolongeant $|\ldots|$. Il existe un élément primitif α de K/k tel que, pour toute $|\ldots|_i \in W$, on ait $|\alpha|_i < 1$. Si $\lambda \in E$, il existe une suite de $\lambda_q \in E$ distincts deux à deux, telle que $\lambda_q \to \lambda$ dans k. Alors, pour toute $|\ldots|_i \in W$, on a $|\lambda_q\alpha - \lambda\alpha|_i = |\lambda_q - \lambda|_i\, |\alpha|_i = |\lambda_q - \lambda|\, |\alpha|_i \to 0$ et, puisque $n(\lambda_q\alpha) \to +\infty$, $|(\lambda_q\alpha)^{n(\lambda_q\alpha)}|_i = |\lambda_q|_i^{n(\lambda_q\alpha)} |\alpha|_i^{n(\lambda_q\alpha)} = |\lambda_q|^{n(\lambda_q\alpha)} |\alpha|_i^{n(\lambda_q\alpha)} = |\alpha|_i^{n(\lambda_q\alpha)} \to 0$. Ainsi, on a, dans $K_{\bar{k}} = K_W$, $\lambda_q\alpha \to \lambda\alpha$ et $(\lambda_q\alpha)^{n(\lambda_q\alpha)} \to 0$. Par suite, on a aussi $a(\lambda_q\alpha) \to a(\lambda\alpha)$ et $d_W(\varphi(\lambda_q\alpha;\lambda_q), \varphi(\lambda\alpha;\lambda_q)) \to 0$. Donc,

$$\varphi(\lambda_q\alpha;\lambda_q) = -[(\lambda_q\alpha)^{n(\lambda_q\alpha)} + a(\lambda_q\alpha)]$$

tend vers $a(\lambda\alpha)$ dans $K_{\bar{k}}$ et, par suite, $\varphi(\lambda\alpha;\lambda_q) \to a(\lambda\alpha)$. Mais, puisque $1, \lambda\alpha, (\lambda\alpha)^2, \ldots, (\lambda\alpha)^{m-1}$ sont linéairement indépendants par rapport à k, et puisque le degré de $\varphi(x:\lambda_q)$ est $< m$, $\varphi(x;\lambda_q)$ converge dans $\bar{k}[x]$ vers un certain polynome $\psi(x;\lambda_q)$ de degré $< m$, et $\lambda\alpha$ annule le polynome $a(x) + \psi(x;\lambda)$. Ainsi, si l'on remplace k par $\bar{k}$ et si l'on pose $A = K_{\bar{k}}$, $\Lambda = E$ et $c(x) = a(x)$, les conditions de 2 sont satisfaites, et α annule un polynome de degré m à coefficients dans $\bar{k}$, ce qui est absurde. Le théorème est démontré.

ALGÈBRE. — *Contribution à la théorie des quasi-groupes : diviseurs singuliers.* Note de M. **Albert Sade**, présentée parM. René Garnier.

Une généralisation des diviseurs normaux des quasi-groupes (autrement dit des relations d'équivalence, compatibles avec leur loi de composition) est définie, où la compatibilité avec la loi de composition du quasi-groupe peut être en défaut pour certains éléments dits « singuliers ».

Q étant un quasigroupe et S étant un sous-quasi-groupe de Q, une relation d'équivalence D dans Q sera dite un *diviseur quasi normal de* Q (*à domaine de singularité* S) si elle satisfait aux conditions suivantes :

a. Pour tous $a, b, c \in Q$ tels qu'aucun des a, b n'appartienne à S, chacune des congruences $ac \equiv bc(D)$ ou $ca \equiv cb(D)$ implique $a \equiv b(D)$;

b. Pour tous $a, b, c, d \in Q$ tels qu'aucun des ab, cd n'appartienne à S, $a \equiv c(D)$ et $b \equiv d(D)$ impliquent $ab \equiv cd(D)$;

c. Si $a \in S$ et si $b \in Q$, on a : $a \equiv b(D)$ si, et seulement si $b \in S$.

S s'appelle la *classe singulière* (ou le *domaine de singularité*) de D, et ses autres classes d'équivalence en sont dites les *classes régulières*. Un diviseur quasi normal est dit *propre* s'il n'est pas normal. Il est permis d'employer, par

abus de langage, les mots : « classe » et diviseur « quasi normal » avec le sens respectif de « classe régulière » et de « diviseur quasi normal propre ».

Proposition 1. — *Soit* X *une classe régulière d'un diviseur quasi normal propre,* D, *d'un quasi-groupe* Q *d'ordre fini, et soit S la classe singulière de ce diviseur. Alors* SX *et* XS *sont tous les deux classes régulières de* D. Y *étant, également une classe régulière de* D (*égale ou inégale à* X), XY *est une classe régulière de* D *ou est égale à* $Z \cup S$ *suivant que* $XS \neq SY$ *ou que* $XS = SY = Z$. *On a* $SS = S$.

Toutes les classes régulières de D *ont un même nombre d'éléments, et le nombre d'éléments de* S *est strictement plus petit, mais non nul.*

Remarque. — Si Q est d'ordre infini, cette proposition est encore vraie si, parmi les classes régulières de D, il y en a une, dont le nombre d'éléments est fini (auquel cas toutes les classes de D ont la même propriété).

Donc, le produit de deux classes régulières contient toujours une et une seule classe régulière (et, en général, lui est égal), et le produit (à droite ou à gauche) d'une classe régulière par S est, aussi, contenu dans le produit, du même côté de cette classe par une classe régulière convenable. Il en résulte facilement que *si l'on organise l'ensemble des classes régulières d'un diviseur quasi normal propre* (à condition que ces classes aient un nombre fini d'éléments) *par la loi de composition telle que le composé de deux classes soit la classe régulière contenue dans leur produit en tant que sous-ensembles de ce quasi-groupe, cet ensemble de classes devient un quasi-groupe.* Ce quasi-groupe est dit le quasi-groupe *quotient de* Q *par son diviseur quasi normal* D, et est noté Q/D. Une application, f, d'une partie d'un quasi-groupe Q sur un quasi-groupe Q′ s'appelle un *homomorphisme singulier* de Q sur Q′ si la relation d'équivalence : $f.x = f.y$ est la restriction à $f^{-1}.Q'$ d'un diviseur quasi normal de Q, dont la classe singulière est le complémentaire de $f^{-1}.Q'$ dans Q. Évidemment, f ne diffère de l'homomorphisme singulier canonique de Q sur son quotient par ce diviseur que par un isomorphisme de ce quotient.

Q et Q′ étant deux quasi-groupes et φ, ψ, χ étant trois applications biunivoques de Q sur Q′, le triple (φ, ψ, χ) s'appelle, d'après M. A. A. Albert (1), une *isotopie* de Q sur Q′ si l'on a : $(\varphi.x)(\psi.y) = \chi.xy$. En particulier, une isotopie de Q sur lui-même est dite une *autotopie* de Q. Si une autotopie (φ, ψ, χ) de Q est telle que φ et ψ sont toutes les deux les applications identiques de Q, M. Choudhury (2) appelle χ une *torsion* (" twist ") de Q.

Proposition 2. — *Pour tout diviseur quasi normal propre d'un quasi-groupe d'ordre fini* (ou satisfaisant aux conditions de la remarque), *il existe une autotopie de ce quasi-groupe telle que, dans le quasi-groupe image,* Q, *l'image* D *du diviseur considéré soit un diviseur quasi normal propre ayant les propriétés*

(1) *Ann. of Math.*, 43, 1942, p. 696; *Trans. Amer. Math. Soc*, 54, 1943, p. 507-519.

(2) *Bull. Calcutta Math. Soc.*, 40, 1948, p. 183-194,

suivantes : a. la réunion $X \cup S$ *d'une classe régulière quelconque* X *de* D *et de sa classe singulière* S, *est un sous quasi-groupe de* Q, *et on a :*

a. $X^2 = X \cup S$, $XS = SX = X$, *et* $SS = S$.

b. Si X *et* Y *sont deux classes régulières distinctes de* D, XY *est une classe régulière de* D.

Cette proposition permet de donner une méthode de construction de tous les types de quasi-groupes à diviseur quasi normal, dont le quotient (singulier) par ce diviseur soit un quasi-groupe donné.

STATISTIQUE MATHÉMATIQUE. — *La durée de retour et la durée d'absence de la plus grande valeur.* Note (*) de M. **Christoffel Levert**, transmise par M. Maurice Fréchet.

Gumbel a démontré ([1]) que la probabilité pour qu'une plus grande valeur réduite y ou plus arrive dans l'intervalle 0,32 $\bar{T}$ jusqu'à 3,13 $\bar{T}$ est à peu près 2/3; $\bar{T}$ = la durée de retour moyenne.

C'est notre but de prouver la proposition de Gumbel d'une autre manière. Nous croyons qu'ainsi il sera plus clair que $\bar{T} = 1 : (1 - \varphi)$ est la moyenne d'un ensemble de valeurs de T. En même temps nous voulons marquer la différence entre une durée de retour et une durée d'absence.

I. *La durée de retour* T. — Soit $p(h)$ la probabilité annuelle pour que E (événement) $\geq h$. Soit p très petit (des événements rares). Nommons une année avec $E \geq h$ une année positive et avec $E < h$ une année négative. Parmi les Mp intervalles dans une série de M ($\to \infty$) années, il y a Mp^2q^{T-1} intervalles ($q = 1 - p$) d'une longueur de T années (1, 2, 3 ...). La fréquence relative des intervalles T est

$$(2) \qquad f(T) = p(1-p)^{T-1} = \frac{1}{\bar{T}}\left(1 - \frac{1}{\bar{T}}\right)^{T-1} \approx \frac{1}{\bar{T}} e^{-\frac{T-1}{\bar{T}}} \qquad (\bar{T} \to \infty).$$

C'est une distribution discontinue. Quelques détails :

$$(3) \qquad \sum_1^\infty f(T) = 1; \qquad f(T+1) < f(T), \qquad \text{pour} \quad T = 1, 2, 3, \ldots,$$

la mode $\tilde{T} = 1$;

$$(4) \qquad f(\tilde{T}) = p,$$

la médiane $\hat{T}$ est donnée par :

$$(5) \qquad 0.50 = \sum_1^{\hat{T}} f(T); \qquad \text{donc} \quad \hat{T} = \frac{\log 0.5}{\log\left(1 - \frac{1}{\bar{T}}\right)} \approx \bar{T}\, ln 2 = 0.69 \bar{T}$$
$$(\bar{T} \to \infty),$$

(*) Séance du 20 juillet 1953.

([1]) *Comptes rendus*, **235**, 1952, p. 1598.

la moyenne de tous les intervalles est

(6) $$\overline{T}=\sum_{1}^{\infty} T f(T)=p(1+2q+3q^2+\ldots)$$

(évidemment $\overline{T}=1/p$, selon la définition de p).

L'écart type de la distribution des intervalles est

(7) $$\sigma=\sqrt{\sum_{1}^{\infty} f(T)(T-\overline{T})^2}=\overline{T}\sqrt{\left(1-\frac{1}{\overline{T}}\right)}\approx\overline{T}\left(1-\frac{1}{2\overline{T}}\right)$$

$$(\overline{T}\rightarrow\infty).$$

La fréquence relative des intervalles (durées de retour) T pour laquelle $a<T\leqq b$ est

(8) $$F(a<T\leqq b)=\left(1-\frac{1}{\overline{T}}\right)^a-\left(1-\frac{1}{\overline{T}}\right)^b\approx e^{-\frac{a}{\overline{T}}}-e^{-\frac{b}{\overline{T}}}$$

$$(\overline{T}\rightarrow\infty).$$

Par exemple

(9) $$F(T\leqq\overline{T})\approx 1-e^{-1}=0.63;\qquad F(T>a)\approx e^{-\frac{a}{\overline{T}}}$$

II. *La durée d'absence* A. — La probabilité pour qu'une année donnée, choisie au hasard, soit suivie par A années négatives et ensuite par une année positive (par définition une durée d'absence de A années) est $K(A)=p(1-p)^A$, ($A=1, 2, 3, \ldots$). La probabilité pour que l'événement rare arrive après a années et (9) avant b années, tandis que $a=\overline{T}:s$ et $b=s.\overline{T}$, sera

(10) $$K(a\leqq A\leqq b)\approx e^{-1/s}-e^{-s}.$$

Cette probabilité est indépendante de la question de savoir si l'année J est une année positive ou négative. Par exemple : il y a une probabilité de 68 % (2/3) pour que l'événement arrive pour la première fois après $0.32\,\overline{T}$ et avant $3.13\,\overline{T}$ années, etc. La valeur $\overline{T}$ est la durée *moyenne* de retour (la durée moyenne d'absence est $\overline{A}=\overline{T}-1$); nous supposons que $\overline{T}$ est très grand.

III. *Les formules données ci-dessus et la théorie des valeurs extrêmes.* — La probabilité pour qu'une année contienne deux ou plus de deux jours où la précipitation est $\geqq h$ mm deviendra négligeable lorsque cette valeur h croît. En conséquence, nous savons que si dans une année la plus grande quantité quotidienne est h ou plus, il est presque sûr que toutes les autres quantités de cette année seront inférieures à h. On voit que notre $p(h)=1-\Phi(y)$, si $y=\alpha(h-\tilde{u})$.

Gumbel dit avec raison que la probabilité pour que y soit contenue dans l'intervalle $y-\Delta$ à $y+\Delta$ est

(11) $$P(y;\Delta)=\exp\left[-e^{-(y+\Delta)}\right]-\exp\left[-e^{-(y-\Delta)}\right];\ y=\alpha(u-\tilde{u}):$$

Si P est donnée 0,6829, on a $\Delta = \Delta(y)$;

Si $y = 0$ (c'est-à-dire $u = \tilde{u}$) $\Delta_0 = 1,14078$; $e^{\Delta_0} = 3,12918$; $e^{-\Delta_0} = 0,31957$.

Autrement dit, il y a une probabilité de 2/3 pour que la plus grande valeur u elle-même soit contenue dans l'intervalle $\pm \alpha\Delta_0$ autour de sa valeur la plus probable $(\tilde{u})$ (α étant $\pi/\sigma\sqrt{6}$).

Donc : notre s [*voir* (10), substituant K = 0,683] représente le facteur e^{Δ_0} de Gumbel. Gumbel a démontré que les durées moyennes de retour des plus grandes valeurs réduites, qui sont contenues dans l'intervalle $y \pm \Delta_0$, sont contenues dans l'intervalle $0,32\,\overline{\mathrm{T}}(y)$ à $3,13\,\overline{\mathrm{T}}(y)$. Ces facteurs 0,32 et 3,13 (= 1/0,32) se prouvent indépendants de la valeur $\overline{\mathrm{T}}(y)$ pourvu que $\overline{\mathrm{T}}(y)$ soit très grand. La valeur de $\overline{\mathrm{T}}(y)$ n'est que très grande (par exemple > 55) pour $y > 4,0$, mais la probabilité pour que la valeur y soit contenue entre $y - \Delta_0$ et $y + \Delta_0$ n'est que 0,683 si $y = 0$ et est plus petite pour $y < 0$ $(u < \tilde{u})$ et $y > 0$ $(u > \tilde{u})$. Par exemple : $\mathrm{P} \approx 0,0001$ pour $y = 4$; Δ_0 en $\approx 0,09$ pour $y = -2$; Δ_0.

C'est ainsi que nous avons démontré la proposition de Gumbel en ne faisant pas usage des formules de la théorie des valeurs extrêmes.

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Le profil des vitesses dans l'écoulement de l'air à grande vitesse dans un tuyau cylindrique.* Note de MM. **Lucien Santon** et **Roger Depassel**, transmise par M. Joseph Pérès.

L'étude de l'écoulement des fluides compressibles aux vitesses mettant en jeu la compressibilité de ceux-ci a été l'objet de recherches tant théoriques qu'expérimentales [1]. Ces dernières n'ont toutefois porté que sur des tubes de dimensions assez faibles pour qu'on se soit, dans la généralité des cas, contenté de mesurer la pression à la paroi.

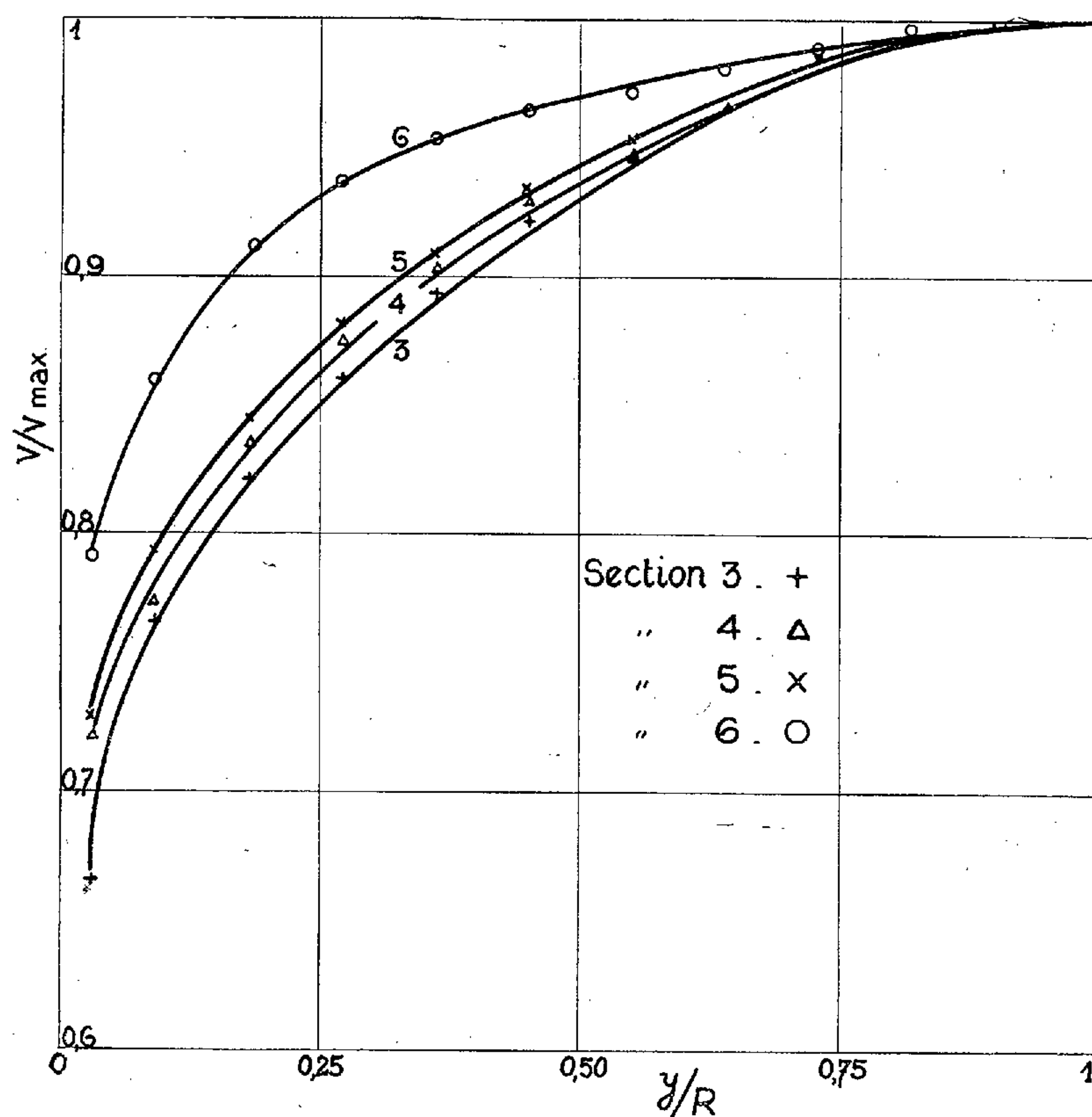
Utilisant le groupe aspirateur de la Soufflerie Supersonique de l'Institut Polytechnique de Grenoble nous avons, dans une première étape, étudié l'écoulement dans un tuyau industriel de 66 mm de diamètre intérieur et de 5,30 m de long selon une technique dont le principe nous a été suggéré par M. Fortier.

La caractéristique du groupe aspirateur nous a permis d'opérer au débit maximum. Les conditions d'entrée étant subsoniques la vitesse n'a atteint la célérité du son qu'à la sortie. Nous avons, dans un certain nombre de sections, régulièrement réparties le long du tube, mesuré, suivant un diamètre, la répartition des pressions statiques, des pressions d'arrêt et des températures d'arrêt.

---

[1] L. Santon, P. S. T., n° 68, 1935; W. Frössel, N. A. C. A., T. M., n° 844, 1938; A. D. Young et N. E. Winterbottom, A. R. C., R. et M., n° 2068; J. H. Keenan et E. P. Neumann, N. A. C. A., T. N., n° 963, 1945, E. R. Van Driest, *Journn. Aér. Sc.*, Mars 1951, Hawthorne A. R. C., 5847, Mars 1942.

L'introduction d'une sonde dans le tuyau a certainement introduit des perturbations locale et générale de l'écoulement d'autant plus que l'importance des efforts aérodynamiques supportés par la sonde nous a obligés à prendre un tube de 1,4 mm de diamètre et à le soutenir par une tige de diamètre légèrement supérieur traversant diamétralement le tuyau. La perturbation apportée a été plus forte, mais elle est restée plus constante lors de l'étude d'une même section. D'autre part, l'emploi de tiges supports de diamètres décroissants nous a permis, par une extrapolation qui nous a paru légitime, en première approximation, de fixer la valeur de la mesure idéale faite en l'absence de sonde.



Profils de vitesses en différentes sections du régime établi.

Cette extrapolation n'a d'ailleurs pris une valeur sensible que pour les mesures de la pression statique. Nous espérons la justifier en reprenant l'étude avec un tuyau de plus grand diamètre, mais il convient de signaler que le calcul du débit aux différentes sections par intégration graphique des débits élémentaires nous a fourni des résultats différant de moins de 1 % du débit à l'entrée, soit dans un sens, soit dans l'autre.

La position de la section où le régime est établi a été trouvée au voisinage

de 45 rayons alors que la théorie développée par Young et Winterbottom (*loc. cit.*) le situe à 43,1 rayons, l'accord est donc satisfaisant. Pour la zone de pleine turbulence l'accord est moins bon, on ne saurait s'en étonner puisque la théorie des auteurs précédents admet que le profil des vitesses ne change pas dans cette zone. Nous avons trouvé, au contraire, que le profil des vitesses s'aplatissait lorsqu'on approchait de la sortie du tuyau, comme on le voit sur la figure ci-dessus où les sections portent des numéros croissants en allant de l'entrée à la sortie. La représentation logarithmique a donné des droites et la mesure de leur coefficient angulaire a permis d'établir une relation :

$$\frac{V}{V_{max}} = \left(\frac{y}{R}\right)^{\frac{1}{n}},$$

où V est la vitesse à la distance y de la paroi. Le coefficient n varie de 8,7 pour la section 3 jusqu'aux environs de 15 pour la section voisine de la sortie.

Une évaluation approchée de l'accélération indique qu'elle passe de 2 300 m/s² pour la section 3 à 5 000 pour la section 5 et à 25 000 m/s² pour la section voisine de la sortie. On pourrait donc trouver quelque analogie avec l'aplatissement des profils de vitesses observés par Nikuradze dans l'écoulement d'un fluide incompressible à travers un convergent.

Une Note ultérieure donnera les autres résultats de notre travail.

ASTROPHYSIQUE. — *La turbulence dans l'espace interstellaire en émission.* Note (*) de M. **Georges Courtès**, présentée par M. André Danjon.

La nébulosité entourant λ Ori ([1]) obéit à la loi de Kolmogoroff telle qu'elle a été énoncée par von Weizsäcker ([2]). « Dans un milieu de densité constante, la vitesse relative, v entre deux points à la distance l, est proportionnelle à $l^{1/3}$ ». Pour la nébuleuse d'Orion $v = \text{const}.\,l^{0,6}$. La dimension des éléments turbulents est estimée à 1 parsec pour la nébuleuse d'Orion et à 8 parsecs pour la région λ Ori.

Les mesures de vitesse radiales de l'émission Hα *utilisées dans cette étude, ont été faites à l'aide d'un étalon interférentiel* ([1]). — Les vitesses radiales déterminées par Campbell et Moore, qui s'étendent jusqu'à 8′ du trapèze ont permis à von Hoerner de trouver pour la nébuleuse d'Orion une loi de dissipation qui se rapproche de la loi de Kolmogoroff; la puissance de l est 0,40 au lieu de 0,33 ([3]).

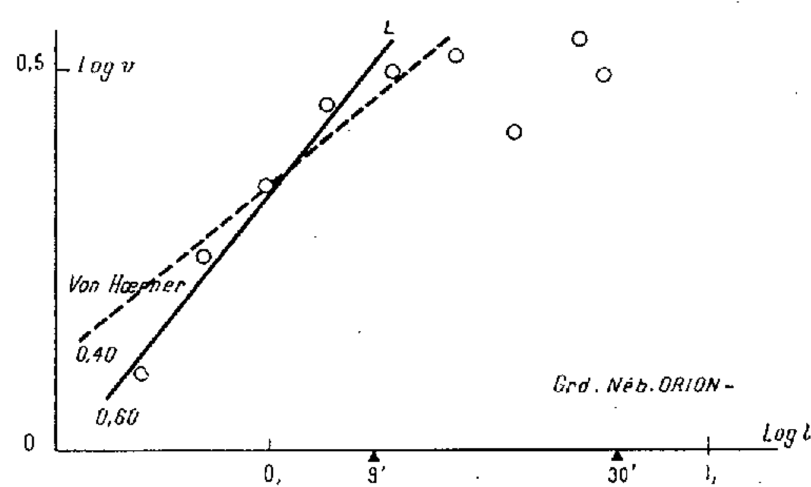
(*) Séance du 15 juillet 1953.

([1]) G. Courtès, *Comptes rendus*, **234**, 1952, p. 506.

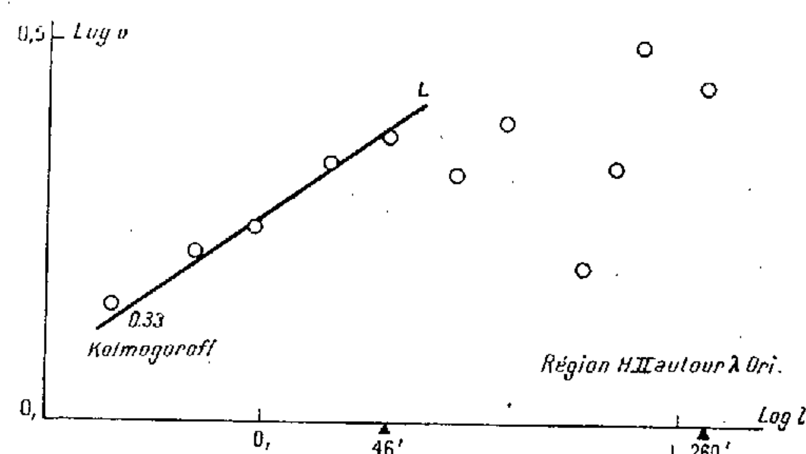
([2]) H. A. Lower, *Ap. J.*, **89**, 1939, p. 157; W. Strohmeier, *Z. Ap.*, **27**, 1950, p. 49; G. Courtès (néb. N° 128), *Comptes rendus*, **232**, 1951, p. 1283; S. Sharpless and D. Osterbrock, *Ap. J.*, **115**, 1952, p. 89.

([3]) C. F. von Weizsäcker, *Probl. Cos. Aerodyn.*, Cp. 22, p. 158; Cp. 30, p. 200.

Sur le graphique I, la droite exprimant ce résultat est tracée en pointillés, on voit que les premiers points se rapprochent plutôt d'une droite de pente de 0,60 jusqu'à une valeur L de l qui correspond à un écart angulaire de 9′. Le champ exploré s'étend à plus de 20′ du trapèze, mais ne comprend pas la région très intense qui l'entoure.



Graphique I.



Graphique II.

L'augmentation de la pente est attribuée, par von Weizsäcker à la compressibilité et, par von Hoerner, à la profondeur optique limitée par les matériaux absorbants de la nébuleuse [4]. La valeur de la pente trouvée ici est encore plus élevée, peut-être faut-il en voir la raison dans le fait que les mesures de Campbell et Moore n'ont pas été faites avec la raie Hα mais avec les raies $N_1 N_2$ de [O III] pour lesquelles la profondeur optique est plus faible [5].

La nébuleuse autour de λ Ori a des caractères bien différents : son intensité est très faible et assez régulière [2], on peut supposer, les étoiles $\lambda_1 \lambda_2$ Ori n'ayant qu'un faible excès de couleur, que l'absorption y est faible.

Les mouvements internes sont très importants surtout de $\alpha = 5$ h 18 m à $\alpha = 5$ h 28 m, entre $\delta = 10°$ et $\delta = 12°$ où ils dépassent 15 km/s.

Le graphique II résume les mesures qui s'étendent jusqu'à 150′ de λ Ori. Les cinq premiers points obéissent à la loi de Kolmogoroff en $l^{1/3}$ jusqu'au point L qui correspond à un écart angulaire de 46′.

Sur ces deux graphiques, L fixe la dimension limite de l'élément turbulent dans lequel on peut observer la loi de Kolmogoroff, L correspond au domaine du spectre de turbulence où commence la région de transition de von Karman.

En utilisant les distances actuellement admises de ces deux nébuleuses [6] on trouve pour dimension linéaire de l'élément turbulent 1 parsec pour la nébuleuse d'Orion et 8 parsecs pour la nébulosité autour de λ Ori. Cette dernière valeur, qui correspond à une région HII classique est de l'ordre de gran-

---

(4) W. W. CAMPBELL and MOORE, *Publ. Lick. Obs.*, 13, 1918, p. 96.

(5) M. MINNAERT, *Ban.*, 10, 1948, p. 405.

(6) MORGAN, SHARPLESS, OSTERBROCK, *Sky and tele.*, 11, N° 6, p. 138.

deur de celle trouvée dans le Cygne par Aller (10 parsecs) (7) par une méthode différente.

Régions d'émission.	Écart moyen km/s.	Ordre de grandeur des écarts maximum km/s.	Champ.	Nombre de mesures.
América (Nord)	–	10	10′	–
» (Sud)	–	15	10	–
Céphée 214 Ced. n° 109	2,4	–	10	10
IC 410	2,3	–	10	12
IC 405	3,2	–	15	16
NGC 2237	1,7	10	10	6
NGC 1805	1,3	–	10	14
λ Orion n° 128	3,3	15	300	60
Orion 55 r. N° 134	–	10	40	–
ξ Orion	2,3	15	40	6
Grd. Néb. Orion	5,8	15	40	50

Turbulence dans l'espace interstellaire en émission. [Ces résultats sont de l'ordre de grandeur des prévisions de Spitzer (8).]

La vitesse radiale de la nébuleuse d'Orion est de 16,4 km/s donc très proche de la valeur trouvée pour la région centrale (17,5) (4). Pour la nébulosité de λ Ori la vitesse radiale moyenne est de 29,2 km/s comparable à celle de λ Ori (33,4 km/s).

Dans cette étude préliminaire, j'ai choisi deux cas extrêmes de l'émission interstellaire ; la nébuleuse d'Orion, très condensée et très brillante et la nébulosité de λ Ori l'une des plus faibles et des plus étendues.

La suite de ces recherches permettra de savoir si la dimension des éléments turbulents est la même pour des régions d'émission semblables, et si l'identité des vitesses des étoiles excitatrices et de l'Hydrogène en émission, correspond à un caractère général.

GÉODÉSIE DYNAMIQUE. — *Sur la déviation de la verticale en un point du cogéoïde.* Note de M. **Lucien Bragard**, présentée par M. Jean Chazy.

La déviation de la verticale en un point $P'(\theta, \varphi)$ *du cogéoïde dans une direction* $P'P'_1 \equiv \delta s$, *le point* $P'_1(\theta + \delta\theta, \varphi + \delta\varphi)$ *étant voisin de* P', *est*

$$D = \lim_{\delta s \to 0} \frac{\delta \Delta r_1}{\delta s}, \tag{1}$$

où $\Delta r_1(P) = r(P') - R(P'')$ est l'écart local compté suivant le rayon vecteur

(7) L. H. Aller, *Ap. J.*, 113, 1951, p. 120.

(8) L. Jr. Spitzer, *Probl. Cos. Aerodyn.*, Cp. 3, p. 36.

commun, entre le cogéoïde et la figure de référence *d'égal volume*, supposés représentés respectivement par les équations

$$(2)\quad r(P') = a_m\left[1 + \sum_{i=1}^{l} A_i X_{2i} + \sum_{n=1}^{\infty} u_n\right], \qquad R(P'') = a_m\left[1 + \sum_{i=1}^{l} A_i X_{2i} + \sum_{n=1}^{\infty} v_n\right],$$

les séries des seconds membres de (2) étant supposées uniformément convergentes sur la sphère S de rayon unitaire et *dérivables au moins deux fois par rapport aux variables* θ *et* φ. Rappelons d'ailleurs que u_n et v_n sont des harmoniques sphériques de degré n et de l'ordre de grandeur de ε^l, ε désignant l'aplatissement de l'ellipsoïde de révolution international et l un entier positif quelconque.

La formule des accroissements finis nous donne

$$(3)\qquad \delta\Delta r_1 = \frac{\partial \Delta r_1}{\partial\theta}\delta\theta + \frac{\partial\Delta r_1}{\partial\varphi}\delta\varphi + t\,\delta\theta + v\,\delta\varphi$$

avec $|t| < \varepsilon_1$, $|v| < \varepsilon_1$, pourvu que $|\delta\theta| + |\delta\varphi|$ soit suffisamment petit, ε_1 étant une quantité positive arbitrairement petite. D'autre part, nous avons

$$(4)\qquad \delta s = r\sec\eta\,\frac{\delta\theta}{\cos\alpha} = r\sec\eta\,\frac{\sin\theta}{\sin\alpha}\,\delta\varphi,$$

η désignant l'angle de la normale et du rayon vecteur du cogéoïde en P′, et α étant l'azimut de l'arc de grand cercle intersection du plan $(r, \delta s)$ et de la sphère de rayon a_m, compté à partir du grand cercle de cette sphère appartenant au méridien (SN, r), en supposant δs pris positivement vers le Sud-Ouest. Il découle de (4) que $\lim \delta s \to 0$ entraîne $\lim \delta\theta \to 0$ et $\lim \delta\varphi \to 0$, et réciproquement.

En portant (3) et (4) dans (1), nous aurons donc finalement après avoir négligé les termes d'un ordre de grandeur supérieur à l,

$$(5)\qquad D = \frac{1}{a_m}\cos\alpha\,\frac{\partial\Delta r_1(P)}{\partial\theta} + \frac{1}{a_m}\,\frac{\sin\alpha}{\sin\theta}\,\frac{\partial\Delta r_1(P)}{\partial\varphi}.$$

Nous obtiendrons ensuite les composantes suivant le méridien dans le sens N.-S. et suivant le parallèle dans le sens E.-O., en posant dans (5) respectivement $\alpha = 0$ et $\alpha = (\pi/2)$, soient

$$(6)\qquad D_m = \frac{1}{a_m}\,\frac{\partial\Delta r_1(P)}{\partial\theta}, \qquad D_p = \frac{1}{a_m\sin\theta}\,\frac{\partial\Delta r_1(P)}{\partial\varphi}.$$

Les formules (6) se maintenant quel que soit l, *sont rigoureuses*. Or, nous avons

$$\Delta r_1(P) = a_m(C_1\cos\theta + C_2\sin\theta\cos\varphi + C_3\sin\theta\sin\varphi) + \frac{a_m}{G_m S}\iint_S F(\psi)\,\Delta g(M)\,dS,$$

où

$$F(\psi) = \frac{1}{\sin\frac{\psi}{2}} - 6\sin\frac{\psi}{2} - 3\cos\psi\log\left\{\sin\frac{\psi}{2}\left(1 + \sin\frac{\psi}{2}\right)\right\}.$$

Par conséquent, les formules (6) s'écrivent aussi

$$(7)\quad \begin{cases} D_m = -C_1 \sin\theta + C_2 \cos\theta \cos\varphi + C_3 \cos\theta \sin\varphi + \dfrac{1}{G_m S} \dfrac{\partial}{\partial\theta} \displaystyle\iint_S F(\psi)\, \Delta g(M)\, dS, \\ D_p = -C_2 \sin\varphi + C_3 \cos\varphi + \dfrac{1}{G_m S \sin\theta} \dfrac{\partial}{\partial\varphi} \displaystyle\iint_S F(\psi)\, \Delta g(M)\, dS. \end{cases}$$

Les constantes C_1, C_2 *et* C_3 *pourront être éventuellement calculées au moyen de trois déterminations astronomiques de composantes* D_m, *associées à un réseau de triangulations.*

Cas particulier. — Si en outre les centres de gravité des deux figures coïncident, nous avons $u_1 = v_1$, d'où $C_1 = C_2 = C_3 = 0$. Les formules (7) deviennent alors

$$(8)\quad D'_m = \frac{1}{G_m S} \frac{\partial}{\partial\theta} \iint_S F(\psi)\, \Delta g(M)\, dS, \qquad D'_p = \frac{1}{G_m S \sin\theta} \frac{\partial}{\partial\varphi} \iint_S F(\psi)\, \Delta g(M)\, dS.$$

Pour exprimer les composantes D_m et D_p, D'_m et D'_p en secondes d'arc, il suffira de multiplier les seconds membres des formules (7) et (8) par cosec $1''$.

On voit aisément que les composantes D_m et D_p satisfont à la relation

$$D'_p \cos\theta + \sin\theta \frac{\partial D'_p}{\partial\theta} - \frac{\partial D'_m}{\partial\varphi} = 0.$$

Les formules (7) et (8) présentent les *avantages* suivants. *Étant rigoureuses, elles ne conduisent à aucune contradiction lorsque dans la formule de Stokes, on remplace, comme nous l'avons fait* ([1]), $f(\psi)$ *par* $F(\psi)$. *Elles ne nécessitent que le calcul des variations de* Δr_1 *suivant le méridien ou le parallèle de part et d'autre de la station* P *située sur la sphère* S. *Enfin, elles tiennent compte des contributions des anomalies de gravité* Δg *en tous les points de cette sphère, y compris le point* P (*correspondant au point* P' *du cogéoïde*), *puisque* $\sin\psi F(\psi)$ *a une valeur finie en* $P(\psi = 0)$.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Extension du principe de Fermat au temps de propagation de groupe.* Note (*) de M. **Paul Poincelot**, présentée par M. Louis de Broglie.

Dans une Note précédente ([1]), j'ai considéré deux milieux homogènes et isotropes, séparés par un plan, et satisfaisant aux lois d'indices :

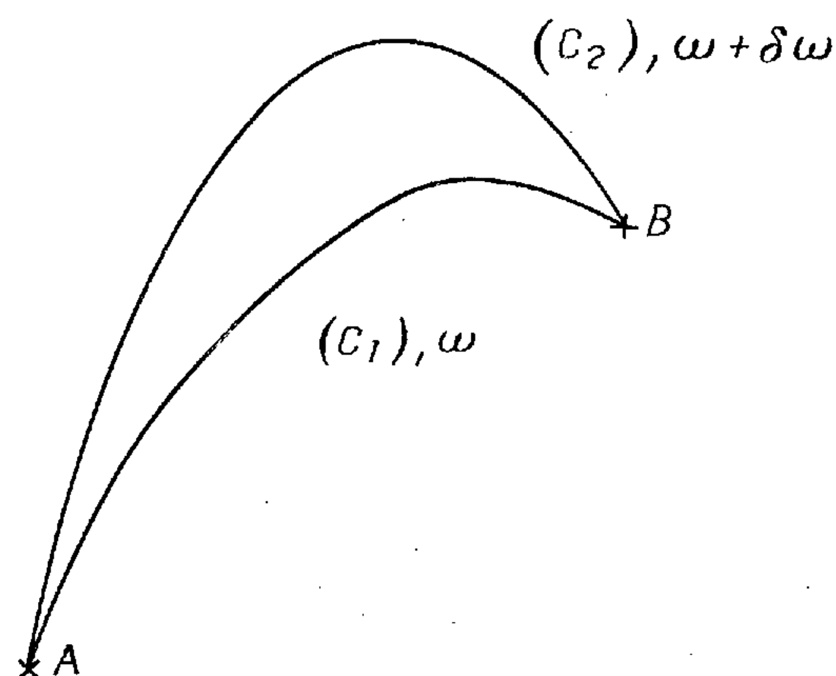
$$n_1 = \sqrt{1 - \frac{\nu_1^2}{\nu^2}} \qquad \text{et} \qquad n_2 = \sqrt{1 - \frac{\nu_2^2}{\nu^2}}$$

([1]) *Bulletin géodésique*, **28**, 1953, p. 148.

(*) Séance du 20 juillet 1953.

([1]) *Comptes rendus*, **234**, 1952, p. 2426.

correspondant, je le rappelle, à trois effets différents : la propagation des ondes électromagnétiques dans l'ionosphère et les guides électriques, et celle des ondes de la mécanique ondulatoire. J'ai montré que, si l'on néglige les perturbations au voisinage du plan de séparation, la réfraction d'un train d'ondes sinusoïdal à début brusque fait intervenir les indices qui correspondent à la fréquence fondamentale du train. Dans un certain nombre d'applications, on admet que, si l'indice ne varie pas trop vite en fonction de la position, la trajectoire du signal est celle d'un rayon en régime permanent.



Soient alors deux rayons (C_1), (C_2), correspondant aux valeurs ω et $\omega+\delta\omega$ de la pulsation $\omega=2\pi\nu$ qui, partis du point A, viennent se recouper en un point B.

Soit $u(\omega, x, y, z)$ la vitesse de phase en chaque point. Le principe de Fermat exprime que la différence des intégrales

$$(1) \qquad \int_{(C_2)} \frac{ds}{u(\omega, x, y, z)} - \int_{(C_1)} \frac{ds}{u(\omega, x, y, z)},$$

où $\omega=$ const. est au moins du second ordre par rapport aux variations $(\delta x, \delta y, \delta z)$ subies par les coordonnées (x, y, z) lorsqu'on passe de (C_1) à (C_2).

La différence

$$(2) \qquad \int_{(C_2)} \frac{\omega\, ds}{u(\omega, x, y, z)} - \int_{(C_1)} \frac{\omega\, ds}{u(\omega, x, y, z)}, \qquad \text{où} \quad \omega = \text{const.}$$

a la même propriété que la différence (1).

Si maintenant je passe du rayon (C_2) au rayon infiniment voisin (C_1), en conservant la valeur $\omega+\delta\omega$ de la pulsation fondamentale, j'établis la même propriété pour la différence

$$(3) \qquad \int_{(C_2)} \frac{(\omega+\delta\omega)\, ds}{u(\omega+\delta\omega, x, y, z)} - \int_{(C_1)} \frac{(\omega+\delta\omega)\, ds}{u(\omega+\delta\omega, x, y, z)}$$

et par suite, pour la différence des quantités (3) et (2), qui peut s'écrire

$$(4) \qquad \left\{ \int_{(C_1)} \frac{\partial}{\partial\omega}\left[\frac{\omega}{u(\omega, x, y, z)}\right] ds - \int_{(C_2)} \frac{\partial}{\partial\omega}\left[\frac{\omega}{u(\omega, x, y, z)}\right] ds \right\} \partial\omega.$$

Je rappelle que la vitesse de groupe $g(\omega, x, y, z)$ est définie par la relation

$$(5) \qquad \frac{1}{P(\omega, x, y, z)} = \frac{\partial}{\partial\omega}\left[\frac{\omega}{u(\omega, x, y, z)}\right].$$

D'où la conclusion : la variation du temps de propagation de groupe est nulle quand on passe de la trajectoire réelle C_1 à la trajectoire réelle C_2 :

$$(6) \qquad \delta \int_A^B \frac{ds}{g} = 0.$$

RELATIVITÉ. — *Une généralisation du théorème de Gauss.*

Note (*) de M. **Marcel Lenoir**, transmise par M. Joseph Pérès.

On se propose, en utilisant une méthode indiquée par A. Lichnerowicz [1] d'étendre le théorème de Gauss à un espace dont le tenseur métrique n'est pas symétrique. Les notations sont celles d'Einstein [2].

1. *Relations de commutation.* — En convenant de ne pas dériver les indices placés entre parenthèses, on obtient

$$(1) \qquad \left[\left(v^{h}_{+}\right)_{;(\alpha)}\right]_{;\beta} - \left[\left(v^{h}_{+}\right)_{;(\beta)}\right]_{;\alpha} = v^i R_{i}{}^{h}{}_{\alpha\beta},$$

$$(2) \qquad \left[\left(w^{h}_{-}\right)_{;(\alpha)}\right]_{;\beta} - \left[\left(w^{h}_{-}\right)_{;\beta}\right]_{;\alpha} = w^i \tilde{R}_{i}{}^{h}{}_{\alpha\beta}.$$

2. *Théorème de Gauss généralisé.* — Posons

$$v^i = g^{i(4)}; \qquad w^i = g^{4(i)}.$$

La méthode de Lichnerowicz donne

$$(1') \qquad g^{i4} R_{i}{}^{h}{}_{\alpha h} = \left(-g_{+}^{h(s)}\Gamma^{(4)}_{(\alpha)(s)}\right)_{;h} + \left(g^{hs}\Gamma^{4}_{hs}\right)_{,\alpha} + g^{is}\Gamma^{4}_{hs}\Gamma^{h}_{i\alpha},$$

$$(2') \qquad g^{4i} \tilde{R}_{i}{}^{h}{}_{\alpha h} = \left(-g_{-}^{(s)h}\tilde{\Gamma}^{(4)}_{(\alpha)(s)}\right)_{;h} + \left(g^{sh}\Gamma^{4}_{sh}\right)_{,\alpha} + g^{si}\Gamma^{4}_{sh}\Gamma^{h}_{\alpha i}.$$

Puisque s et h sont muets le dernier terme de (2′) peut s'écrire :

$$g^{si}\Gamma^{4}_{sh}\Gamma^{h}_{\alpha i} = g^{hi}\Gamma^{4}_{hs}\Gamma^{s}_{\alpha i}.$$

En multipliant $g^{hs}_{+-;\alpha}$ par Γ^{4}_{hs}, on obtient

$$(3) \qquad \Gamma^{4}_{hs}\left(g^{hs}{}_{,\alpha}\right) = -\Gamma^{4}_{hs}\left(g^{is}\Gamma^{h}_{i\alpha} + g^{hi}\Gamma^{s}_{\alpha i}\right).$$

(*) Séance du 20 juillet 1953.

[1] *Problèmes globaux en Mécanique Relativiste*, Paris, 1939.

[2] *Théorie de la gravitation généralisée*, Paris, 1951.

Les équations (1'), (2') et (3) donnent en posant $\alpha = 4$:

$$g^{i4}R^{h}_{i4h} + g^{4i}\widetilde{R}^{h}_{i4h} = [-g_{+}^{h(s)}\Gamma^{(4)}_{(4)(s)}]_{;h} + [-g_{-}^{(s)h}\widetilde{\Gamma}^{(4)}_{(4)(s)}]_{;h} + 2[g^{hs}\Gamma^{4}_{hs}]_{,4} - \Gamma^{4}_{hs}(g^{hs}{}_{,4}).$$

Or la divergence d'un vecteur se réduit à l'expression classique :

$$v^{h}_{+;h} = v^{h}_{-;h} = \frac{1}{\sqrt{-g}}[v^{h}\sqrt{-g}]_{,h}.$$

La multiplication contractée de $g_{\underset{+-}{hi};s}$ par $g^{hs}g^{4i}$ donne

$$g^{hs}\Gamma^{4}_{hs} = g^{4i}g^{hs}g_{hi,s} - \frac{1}{2}g^{4i}g^{hl}g_{hl,i}.$$

Si le champ est *stationnaire* :

$$g^{i4}R_{i4} + g^{4i}\widetilde{R}_{i4} = H^{h}_{+;h}$$

en posant

$$H^{h} = -[g^{h(s)}\Gamma^{(4)}_{(4)(s)} + g^{(s)h}\Gamma^{(4)}_{(s)(4)}].$$

Le vecteur H^{h} est un vecteur d'espace, sa composante H^{4} est nulle car :

$$0 = g^{i4}g^{4h}g_{ih,4} = g^{i4}\Gamma^{4}_{i4} + \Gamma^{4}_{4h}g^{4h} = H^{4}.$$

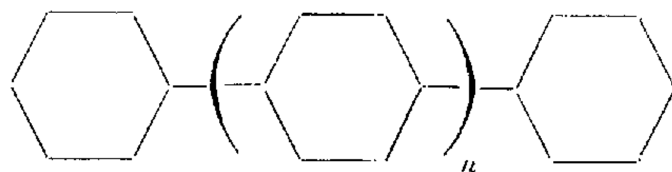
THÉORÈME DE GAUSS. — *Si* S *désigne une hypersurface fermée limitant un volume* V *dans lequel le* ds^2 *est régulier, on a*

$$\text{flux}_S \vec{H} = \iiiint_V [g^{i4}R_{i4} + g^{4i}\widetilde{R}_{i4}]\sqrt{-g}\,dx^1\,dx^2\,dx^3\,dx^4.$$

MÉCANIQUE QUANTIQUE. — *Sur l'application de la méthode de couplage des constituants à l'effet bathochrome observé dans la série des parapolyphényles.* Note de M. **Frédéric Roger**, présentée par M. Louis de Broglie.

Développant les idées d'une Note antérieure (1), l'auteur applique sa méthode au cas de constituants tous semblables : en prenant pour exemple la série des parapolyphényles (2), il montre l'accord numérique excellent entre sa théorie et l'expérience.

Considérons la série des *parapolyphényles* de formule



où les hexagones représentent des molécules de benzène privées chacune, les deux extrêmes d'un atome d'hydrogène, et les n intermédiaires de deux en

(1) *Comptes rendus*, **236**, 1953, p. 2207.

(2) A. E. Gillam et D. H. Hey, *J. Chem. Soc.*, 1939, p. 1170.

position para. Soit V la *matrice énergie du benzène* : sous forme diagonale, les éléments en sont les niveaux énergétiques quantifiés; ils sont en infinité dénombrable mais on pourra parfois, par approximation, n'en prendre qu'un nombre fini. Compte tenu de la *symétrie* entre les deux radicaux phényles dans le biphényle ($n=0$), la *méthode de couplage des constituants* conduit à écrire la *matrice énergie* de ce dernier corps

$$\mathcal{V}_0=\begin{pmatrix} V & W \\ W & V \end{pmatrix}$$

où la *matrice de couplage* W est symétrique. De même, en admettant que, dans le terphényle ($n=1$), et plus généralement dans le parapolyphényle de rang n, le couplage entre deux groupements benzéniques *contigus* soit *le même* que dans le biphényle tandis que le couplage entre deux groupements benzéniques *non contigus* soit *négligeable*, la matrice énergie du terphényle s'écrit

$$\mathcal{V}_1=\begin{pmatrix} V & W & 0 \\ W & V & W \\ 0 & W & V \end{pmatrix}$$

et celle $\mathcal{V}_n$ du parapolyphényle de rang n est la matrice à $(n+2)^2$ cases dont celles de la diagonale principale sont occupées par la matrice V, celles des deux parallèles immédiatement voisines par la matrice W et les autres par zéro. $\mathcal{V}_0$ peut se transformer, par *changement des axes* de la représentation, en

$$\begin{pmatrix} V+W & 0 \\ 0 & V-W \end{pmatrix}.$$

On dit alors que $\mathcal{V}_0$ est *réductible au produit direct* des deux matrices $V+W$ et $V-W$. De même, $\mathcal{V}_1$ est mathématiquement réductible au produit direct $(V+\sqrt{2}W)\times V\times(V-\sqrt{2}W)$ et plus généralement $\mathcal{V}_n$ au produit direct des $n+2$ matrices de la forme $V+\rho W$ où ρ parcourt les $n+2$ valeurs propres de la matrice P_n à $(n+2)^2$ éléments scalaires, déduite de $\mathcal{V}_n$ en remplaçant chaque case V par un zéro et chaque case W par un 1.

Cela étant, quelles que soient les structures des matrices V et W, il est légitime d'admettre qu'*en première approximation, l'effet bathochrome observé en passant du benzène au biphényle se trouve multiplié par $\sqrt{2}$ dans le passage du benzène au terphényle, et plus généralement par la plus grande valeur propre ρ_n de la matrice P_n dans le passage du benzène au parapolyphényle de rang* n.

Effectivement, portons en abscisses les *valeurs expérimentalement observées* des nombres d'onde de la première bande d'absorption des *parapolyphényles* en solution dans le *chloroforme* d'une part et dans l'*hexane* de l'autre; et en ordonnées vers le bas les *plus grandes valeurs propres* ρ_n correspondantes :

$$\rho_0=1,\quad \rho_1=\sqrt{2},\quad \rho_2=(1+\sqrt{5})/2,\quad \rho_3=\sqrt{3},\quad \rho_4=1{,}802\ (^3).$$

(3) Je dois à M. Charles Pisot l'expression générale $\rho_n=2\cos[\pi/(n+3)]$.

On obtient alors deux séries de points qui se répartissent très sensiblement sur *deux droites parallèles*. Celles-ci coupent l'axe des abscisses au voisinage de $\nu = 50.000\ \text{cm}^{-1}$, valeur très acceptable pour la localisation de la *bande d'absorption du benzène* correspondant aux bandes expérimentalement observées dans les parapolyphényles. Le tableau suivant montre le degré d'*accord numérique* entre les valeurs expérimentales des longueurs d'onde en Å et celles déduites de la loi théorique

$$\frac{1}{\lambda_n} = a\rho_n + b$$

où $a = 10{,}30 \times 10^{-5}$ et, suivant que le solvant est le chloroforme ou l'hexane, $b = 50{,}06 \times 10^{-5}$ ou $50{,}95 \times 10^{-5}$ ont été déterminés pour obtenir les trois valeurs expérimentales extrêmes.

	n.	0.	1.	2.	3.	4.
En solution dans le chloroforme....	λ(Å) exp.	2.515	2.800	3.000	3.100	3.175
	λ(Å) calc.	»	2.817	2.994	3.104	»
En solution dans l'hexane.........	λ(Å) exp.	2.460	2.760	2.920	–	3.080
	λ(Å) calc.	»	2.748	2.916	3.020	3.087

L'hypothèse d'un *couplage négligeable entre deux constituants non contigus*, en si bon accord avec l'expérience pour les *parapolyphényles*, ne convient pas aux *polyènes* (éthylène, butadiène, hexatriène, octatétraène); ce qui n'a rien de surprenant car l'individualité d'un groupement benzénique dans un parapolyphényle est certainement beaucoup plus grande que celle d'un groupement éthylénique dans un polyène relativement auquel la figuration classique par doubles et simples liaisons paraît être assez éloignée de la réalité. Autant que je puisse en juger d'après les données expérimentales dont je dispose actuellement, une hypothèse assez satisfaisante consisterait à négliger le couplage entre deux groupements éthyléniques séparés dans la chaîne par plus d'un groupement éthylénique et à estimer le couplage entre deux groupements séparés par un seul, au tiers du couplage entre deux groupements contigus. Je préciserai cette question ultérieurement.

ÉLECTRICITÉ. — *Évolution de la résistance électrique de dépôts minces de platine sous l'action d'une tension continue relativement élevée.* Note M. **Marc Erny**, présentée par M. Eugène Darmois.

Les résultats que nous décrivons ici apportent quelques données relatives à l'évolution sous des tensions de 300 à 500 V de la résistance de couches obtenues par évaporation thermique.

Ces dépôts ont été préparés il y a plus de six mois par Mostovetch et Feldman, ceux de ce dernier étant recouverts de SiO. La valeur de la résistance a été calculée pour 1 cm de distance entre les électrodes du

dépôt dont la largeur est de 4 ou 1 mm. Ils sont enfermés dans une ampoule vidée.

On opère de la façon suivante : on mesure la résistance d'un dépôt; puis on le soumet à une différence de potentiel déterminée pendant un

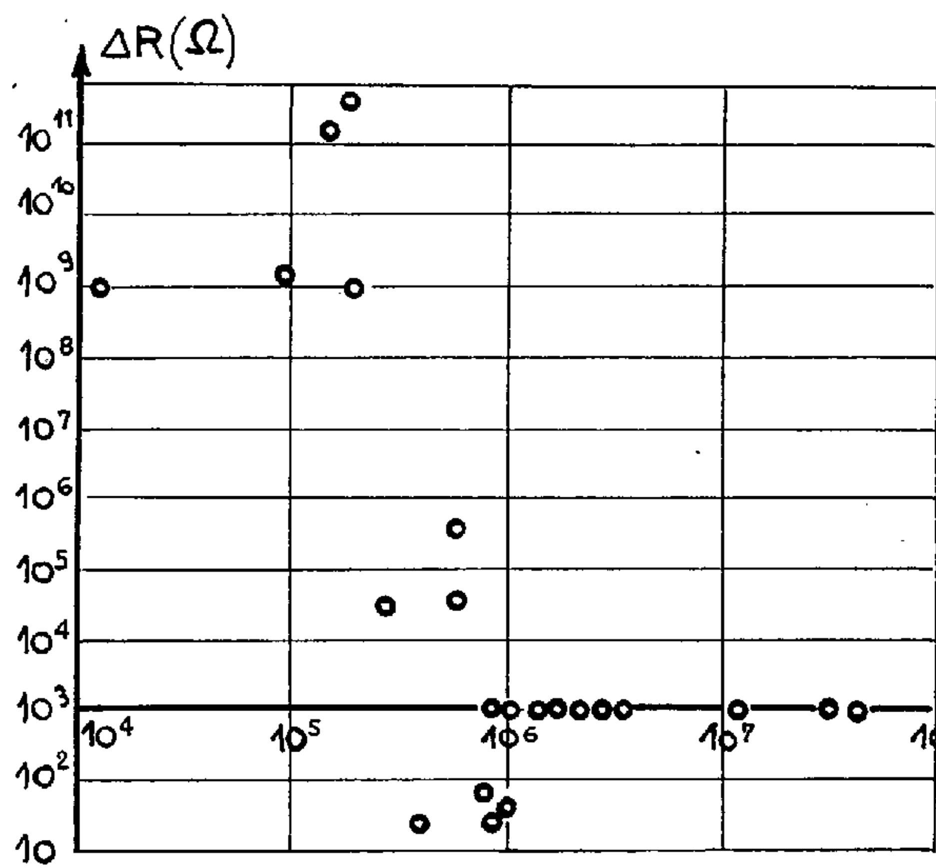


Fig. 1.

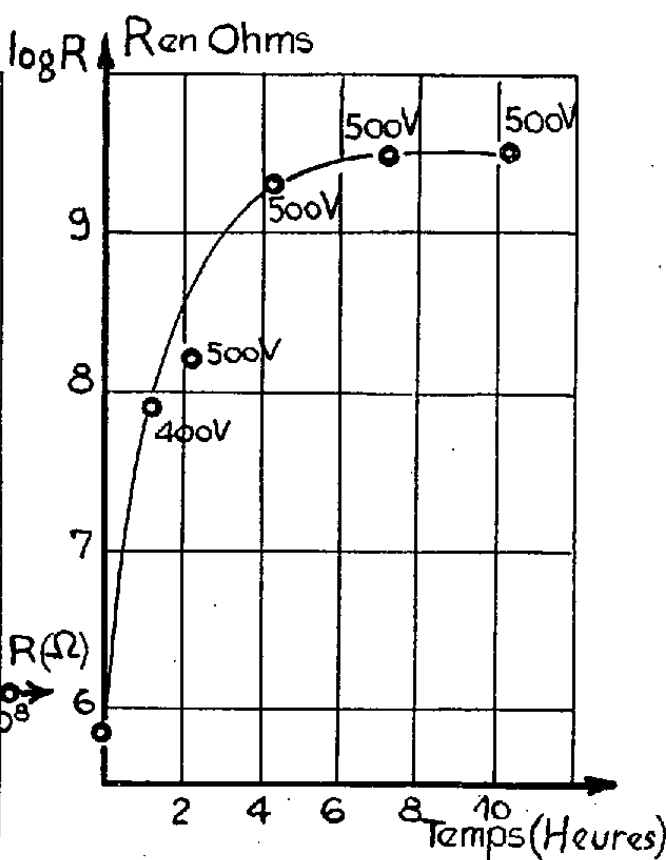


Fig. 4.

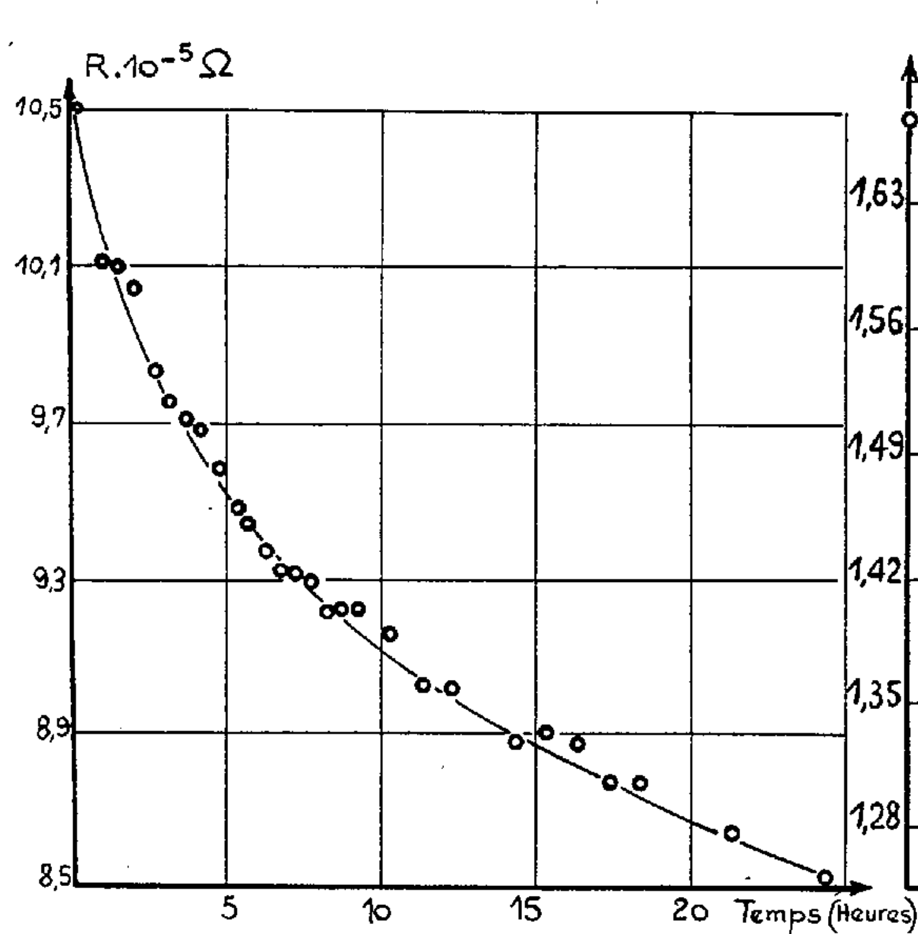


Fig. 3.

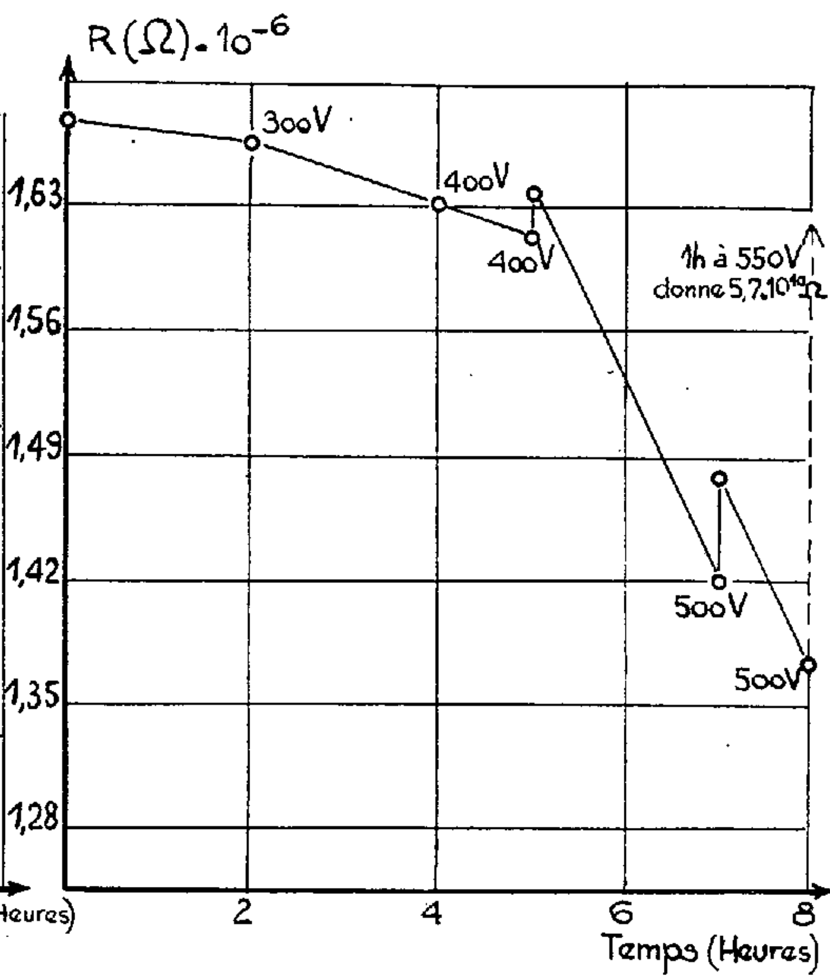


Fig. 2.

certain temps. On supprime cette différence de potentiel et après un temps de repos suffisant, alors que le dépôt a repris la température de la salle on effectue une nouvelle mesure. On recommence le même cycle.

Chaque point du graphique 1 représente la grandeur et le sens de la variation ΔR des résistances d'un ensemble de couches pour une tension de 300 V appliquée pendant 1 h, les valeurs initiales des résistances de chaque dépôt étant lues en abscisses. On distingue trois régions suivant la valeur de la résistance : 1° pas de variation; 2° diminution; 3° augmentation. On a pu établir des tableaux analogues pour les tensions de 400 et 500 V. La figure 2 montre la diminution de la résistance d'un dépôt en fonction du temps d'application de la tension. Au-dessus de chaque point on a indiqué la tension employée pour y parvenir. La diminution est d'autant plus rapide que la tension est plus élevée. Si la différence de potentiel devient assez grande, ici 550 V, il y a augmentation rapide de la résistance. Les traits pleins verticaux représentent une évolution lente au repos sans différence de potentiel appliquée. C'est un phénomène général pour ces couches dont la résistance a diminué. La courbe III représente la diminution de la résistance d'une couche en fonction du temps d'application d'une tension de 300 V; la courbe IV montre une augmentation de la résistance d'un dépôt, qui a été considérable. On a également constaté l'augmentation rapide de la résistance de quatre dépôts sous 300 V à la température de l'azote liquide.

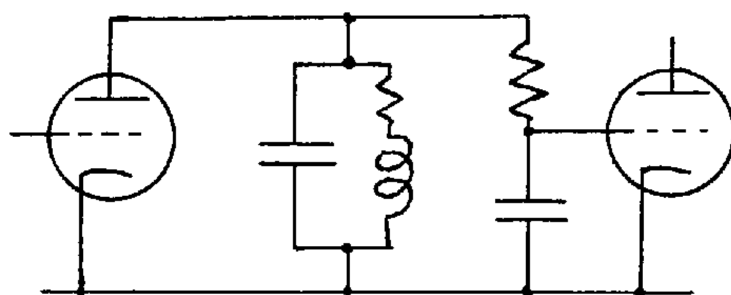
En comparant avec l'évolution irréversible de la résistance des couches minces provoquée par une élévation de la température, il semble que l'échauffement par effet Joule explique les grandes lignes des résultats de la présente Note. Les résistances de fortes valeurs s'échauffant peu, ne varient pas; les dépôts plus épais de résistance moindre cristallisent, d'où la diminution de leur résistance; les résistances les plus faibles sont détruites par un échauffement excessif.

Cependant on pouvait penser que l'échauffement par effet Joule aurait l'intérêt dans une couche très mince, donc discontinue, d'être localisé aux points de forte résistivité, c'est-à-dire aux points instables de la couche et provoquerait ainsi un vieillissement accéléré. Cet effet apparaîtrait dans le fait que les résistances qui augmentent sous 300 V se stabilisent à une valeur très supérieure à 1 MΩ qui, ainsi que le montre la figure 1, sépare les régions des valeurs stables et des valeurs qui diminuent. Cela est dû à la dislocation responsable de l'augmentation initiale; les couches originales ne doivent avoir de discontinuités qu'à une échelle très petite.

SPECTROSCOPIE. — *Sur une méthode électrique d'amélioration du pouvoir séparateur de certaines mesures; son application à la spectrométrie de masse.* Note de M. **François Bertein**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Un rapprochement a été établi entre la relation objet-image en optique et la

relation signal-réponse dans la transmission par circuit électrique (¹). Nous appellerons « objet » toute grandeur physique, fonction d'une ou plusieurs variables, soit $A(x)$ en envisageant ici une seule variable x. « L'image » en sera la mesure $B(x)$ résultant d'une méthode déterminée. La relation fonctionnelle entre ces deux éléments peut s'écrire $B = HA$, H étant un opérateur, l'identité dans le cas d'une mesure parfaite. Prenons le cas fréquent où H est linéaire et indépendant explicitement de la variable x (existence d'un principe de superposition et invariance vis-à-vis d'une translation). Alors un objet sinusoïdal, c'est-à-dire en $e^{j\omega x}$ présente une image qui lui est proportionnelle.



L'image d'un objet quelconque s'obtiendra à l'aide de la décomposition en éléments sinusoïdaux : les spectres de Fourier $\alpha(\omega)$, $\beta(\omega)$, des fonctions $A(x)$, $B(x)$ sont reliés par la correspondance classique $\beta(\omega) = \alpha(\omega)\,\eta(\omega)$; $\eta(\omega)$ désigne le spectre de l'image $H(x)$ de l'impulsion unité dont nous citerons comme cas simples typiques :

(1) $H(x) =$ dent rectangulaire de hauteur 1, largeur 2 c :

$$\eta(\omega) = \frac{2 \sin c\omega}{\omega}$$

(2) $H(x) = e^{-\frac{x^2}{c^2}}$ (courbe de Gauss de largeur 2 c).

$$\eta(\omega) = \sqrt{\pi}\, c\, e^{-\frac{c^2}{4}\omega^2}.$$

On peut considérer les mesures suivantes :

a. Mesure d'un champ non uniforme (électrique, magnétique, température) à l'aide d'une sonde de dimensions non très petites.

b. Enregistrement de spectres : soit pour fixer les idées l'analyse d'un mélange au spectromètre de masse ; la variable x est la masse des ions recueillis, $A(x)$ le spectre théorique, $B(x)$ le spectre effectivement enregistré. L'image $H(x)$ est un « pic » qu'on détermine expérimentalement.

Amélioration de l'image par un procédé électrique. — On peut envisager la reconstitution de l'objet $A(x)$ à partir de l'image $B(x)$ à l'aide de circuits électriques ; considérons x comme étant le temps, ce qui est possible à l'aide

(¹) A. Blanc-Lapierre et M. Perrot, *Comptes rendus*, **231**, 1950, p. 539 ; A. Blanc-Lapierre, M. Perrot et G. Péri, *Comptes rendus*, **236**, 1953, p. 1540.

d'un « balayage ». Un quadripôle de gain $g(j\omega)$ transforme l'image $B(x)$ en une fonction $A'(x)$ dont le spectre est

$$\alpha'(\omega) = g(j\omega)\,\alpha(\omega)\,\eta(\omega)$$

la reconstitution exacte de l'objet (à un décalage près x_0) s'exprimerait par $A'(x) = A(x - x_0)$ ce qui exige $g(j\omega) = e^{-jx_0\omega}/\eta(\omega)$. On peut se contenter de moins; prenons pour fixer les idées le cas d'un spectromètre donnant la loi (2) pour $H(x)$; cherchons à obtenir un pic plus étroit $e^{-\frac{x^2}{(Kc)^2}}$, $(K < 1)$, de manière à augmenter le pouvoir séparateur dans le rapport $1/K$. Le gain exigé dans ces conditions est :

$$(3) \qquad g(j\omega) = K e^{\frac{c^2}{4}(1-K^2)\omega^2 - jx_0\omega}.$$

Pratiquement, il suffira de réaliser un quadripôle présentant très sensiblement cette loi, et cela seulement dans un intervalle limité de la variable ω, en d'autres termes pour les fréquences les plus basses. Il sera commode d'exprimer cette fonction $g(j\omega)$ sous forme de produit, à l'aide d'une formule connue concernant l'exponentielle :

$$(4) \qquad g(j\omega) = K\left[-\frac{c^2}{4m}(1-K^2)\omega^2 + \frac{x_0}{m}j\omega + 1\right]^{-m}$$

m étant un nombre entier assez grand. Cette expression suggère en effet la réalisation d'un quadripôle formé de m étages identiques mettant chacun en jeu un circuit oscillant de pulsation propre ω_0 et de qualité Q_0 :

$$(5) \qquad \begin{cases} \omega_0 = \dfrac{2\sqrt{m}}{c\sqrt{1-K^2}} \\ Q_0 = \dfrac{m}{\omega_0 x_0} \end{cases}$$

et un couplage du type indiqué par la figure.

Les ordres de grandeur résultant de (5) sont réalisables, le retard x_0 étant *a priori* arbitraire; ils imposent toutefois un balayage du spectre suffisamment rapide, chaque pic étant décrit en quelques centièmes de seconde si l'on veut une fréquence propre de l'ordre de 100; on pourra recevoir sur un écran d'oscillographe le spectre ainsi corrigé, celui d'un mélange d'isotopes lourds, par exemple.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur les acides amino-2 cyclohexane carboxyliques* cis *et* trans. Note (*) de M. **Max Mousseron** et Mme **Magdeleine Mousseron-Canet**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les deux acides hexahydroanthraniliques stéréoisomères ont été préparés et identifiés. Le résultat de leur désamination nitreuse pouvait être prévu par la théorie des liaisons polaires et équatoriales propre au système cyclohexanique.

(*) Séance du 20 juillet 1953.

Les acides amino-2 cyclohexane carboxyliques *cis* et *trans*, son très difficiles à obtenir par hydrogénation de l'acide anthranilique; seul l'un d'eux a été isolé par l'alcool amylique-sodium ([1]), ([2]). Il nous a paru intéressant de les préparer par une autre voie.

L'action de l'ammoniac en présence de nitrate d'ammonium sur la cyclohexanone carboxylate d'éthyle ([3]) conduit à l'amino-1 carboxylate d'éthyle-2 cyclohexène-1 F 72°. L'impossibilité d'obtenir l'amination de la méthyl-1 cyclohexanone-2 carboxylate d'éthyle permet de penser que la réaction est basée sur la forte énolisation de la cyclohexanone-2 carboxylate d'éthyle.

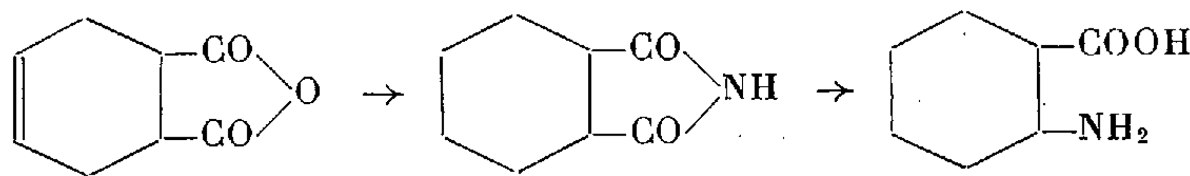
L'amino-ester cyclopenténique subit l'aminolyse par hydrogénation au Ni Raney sous pression même vers 60°, tandis que le mélange des esters éthyliques des acides amino-2 cyclohexane carboxyliques stéréoisomères est obtenu par hydrogénation sous 80° K vers 100-120° de l'ester cyclohexénique correspondant F 72°; à plus haute température, même en milieu ammoniacal, l'aminolyse est totale et on isole le cyclohexane carboxylate d'éthyle; l'hydrogénation est plus lente avec Pt Adams.

L'action de $AlLiH_4$ conduit à des résultats complexes et à l'obtention prépondérante de produits neutres probablement à rapprocher de ceux mêmes obtenus avec la cyclohexanone-2 carboxylate d'éthyle ([4]). Par contre $AlLiH_4$ sur le mélange des deux amino-esters saturés conduit aux méthylol-2 amino-1 cyclohexanes *cis* et *trans* $É_{0,1}$ 90°.

Le mélange des deux amino-2 cyclohexane carboxylate d'éthyle *cis* et *trans* E_{15} 120° conduit aux dérivés benzoylés scindés en deux produits F 125° en aiguilles et F 85° en prismes (acétate d'éthyle + éther de pétrole).

L'hydrolyse des dérivés benzoylés s'est avérée difficile par l'acide chlorhydrique concentré à chaud; il nous a paru préférable d'hydrolyser les mélanges des amino-esters par l'eau à l'ébullition; les amino-acides sont séparés par cristallisation fractionnée dans l'eau-acétone; l'un F 273° (déc.) était connu ([1]), l'autre F 220° (déc.) n'avait pas été décrit.

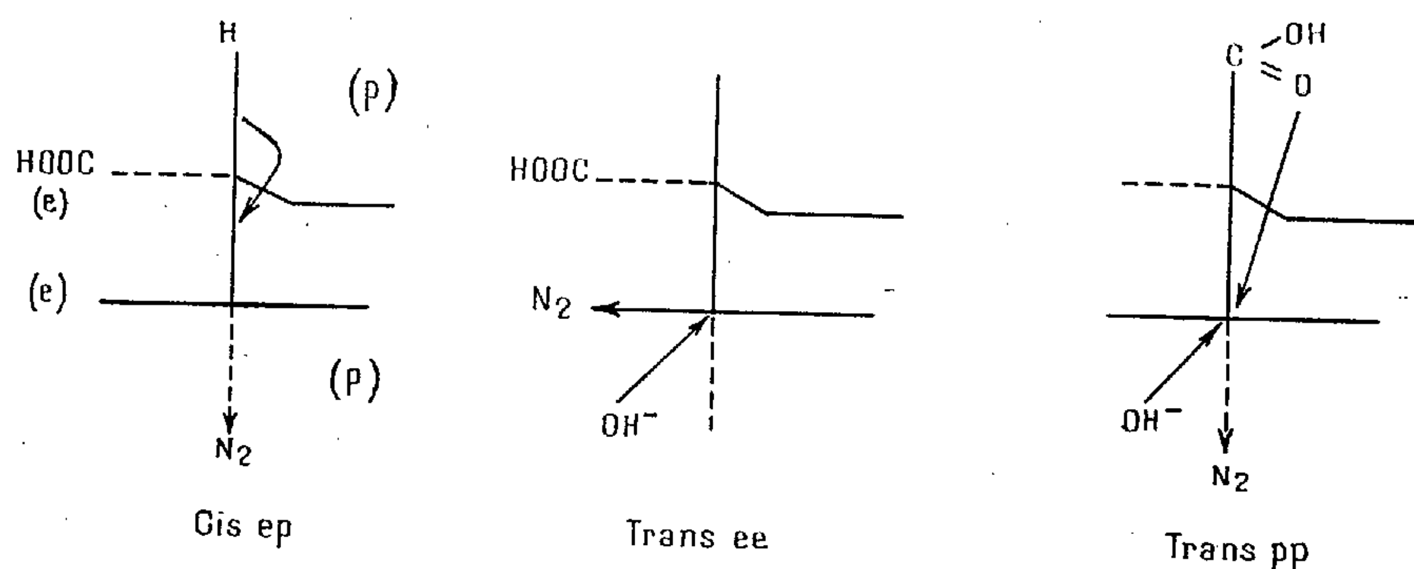
Nous avons pu assigner à ces produits leur configuration en synthétisant l'isomère *cis*; en effet la condensation du butadiène et de l'anhydride maléique conduit à l'anhydride tétrahydrophtalique *cis* dont le sel ammoniacal donne l'imide cyclénique par pyrolyse. Par hydrogénation à froid et à la pression ordinaire sur Ni Raney, on isole l'imide *cis* saturé F 136° ([5]) :



([1]) Einhorn et Meyenberg, *Ber. deutsch. Chem. ges.*, 27, 1894, p. 2466.
([2]) Greenstein et Wyman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 60, 1938, p. 2341.
([3]) Prelog et Szpilfogel, *Helv. Chim. Acta*, 28, 1945, p. 1690.
([4]) Dreiding et Hartman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 939.
([5]) Snyder et Poos, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 1950, p. 4104.

Il est à noter que le passage à l'imide cyclohexanique se fait également à partir de l'anhydride saturé. L'action de l'hypobromite de potassium, s'effectuant sans inversion, conduit à un amino acide 1.2 de configuration *cis* qui est l'isomère F 220° (déc.); estérifié par l'alcool éthylique-chlorhydrique, il donne un amino-ester $É_{15}$ 120° dont le dérivé benzoylé est fusible à 85° : l'amino acide F 273°, dérivé benzoylé F 125°, possède donc la configuration *trans*.

L'étude de la désamination nitreuse de ces amino-acides stéréoisomères a été envisagée. L'amino acide *cis* conduit à l'acide cyclohexène-1 carboxylique $É_{15}$ 130°, amide F 128°, alors que l'acide *trans* conduit à l'acide cyclohexanol-2 carboxylique *trans* $É_{0,05}$ 125°, F 111°.



Ces réactions peuvent s'interpréter en fonction de la théorie des liaisons polaires et équatoriales ([6]), ([7]) qui confère au système cyclohexanique une stéréochimie particulière : la configuration (e — p) de l'isomère *cis* est favorable par l'hydrogène (p) en 2, à la *trans* élimination avec inversion, alors que l'alcool *trans* de substitution peut provenir d'un complexe de transition se formant sur le carbone supportant —NH_2 de l'isomère *trans* (e — e) ou d'une réaction de protection par l'ion COO^- dans la position (p,p) conduisant dans les deux cas à la rétention de configuration ([8]).

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réactions de cyclisation de quelques composés carbonylés γ-acétyléniques vrais*. Note de MM. **Jean Colonge** et **René Gelin**, transmise par M. Marcel Delépine.

Dans deux précédentes Notes ([1]), nous avons signalé que le chlorure de propargyle réagit sur les dérivés sodés des esters acétylacétiques et des esters

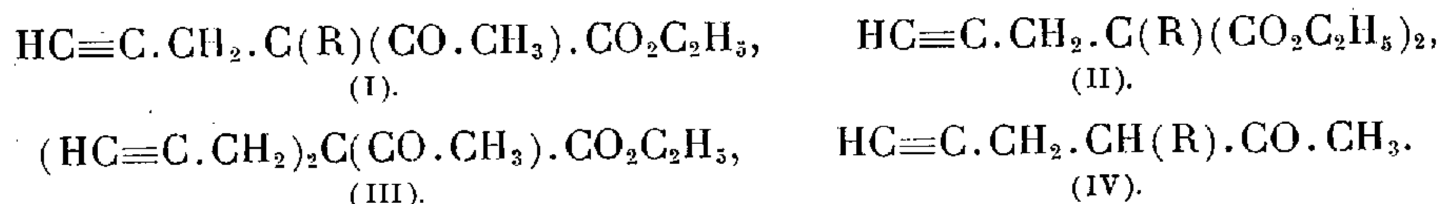
([6]) Hassel et Ottar, *Acta Chem. Scand.*, 1947, p. 1929.

([7]) Barton et Rosenfelder, *J. Chem. Soc.*, 1951, p. 1048.

([8]) Mousseron, Mme Mousseron-Canet et Jacquier, *Ann. Chim.*, 12e série, 8, 1953, p. 5.

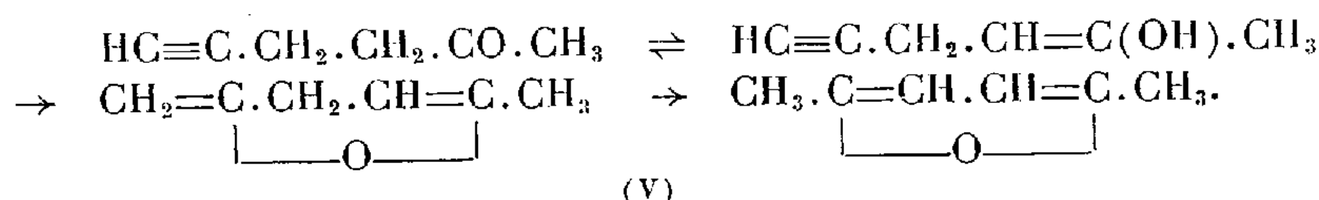
([1]) *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 633 et 236, 1953, p. 2074.

maloniques pour donner les dérivés propargylés correspondants (I et II). Au cours de l'action du chlorure de propargyle sur l'acétylacétate d'éthyle sodé, il se fait aussi une petite quantité (6 %) de dipropargylacétyl-acétate d'éthyle (III). L'hydrolyse des esters (I) par les solutions de carbonate de sodium conduit aux cétones γ-acétyléniques vraies (IV).



En étudiant les propriétés des divers produits que nous avons préparés, nous avons constaté sur certains d'entre eux des phénomènes de cyclisation qui font l'objet de cette Note.

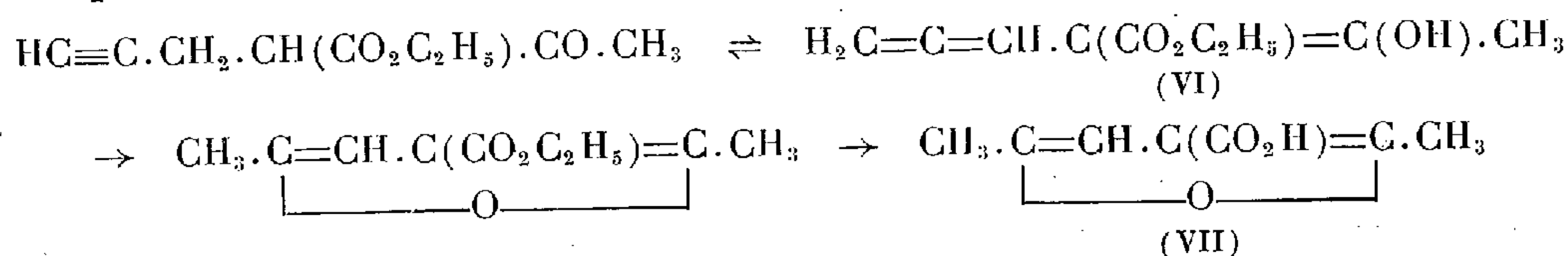
1° *Cyclisation de la propargylacétone en diméthyl-2.5 furanne.* — En distillant lentement 5 g de cétone (IV)(R = H), sur 1/2 cm^3 d'acide phosphorique à 85 %, on obtient un liquide, É 94-95°, qui présente les propriétés des composés furanniques (coloration du copeau de sapin, précipité avec l'acide ferrocyanhydrique). Ce liquide est le *diméthyl-2.5 furanne* (V), $É_{760}$ 95°; d_{20}^{20} 0,899; n_D^{20} 1,4390. Sa formation peut être schématisée de la façon suivante :



Mais il est possible que la triple liaison s'hydrate et que l'hexanedione-2.5 formée, fonctionnant sous sa forme diénolique, se déshydrate en diméthylfuranne.

2° *Cyclisation du propargylacétylacétate d'éthyle en acide uvique.* — En chauffant l'ester (I) (R=H), avec de la soude à 50 %, à reflux pendant quatre heures, puis en acidifiant la liqueur homogène avec de l'acide sulfurique dilué, on obtient un précipité que l'on recristallise de chaud à froid dans l'eau. On a ainsi l'*acide uvique* ou *pyrotritarique* ou *diméthyl-2.5 furoïque-3* (VII). Cristaux, F 134°,5; Rendt 95 %.

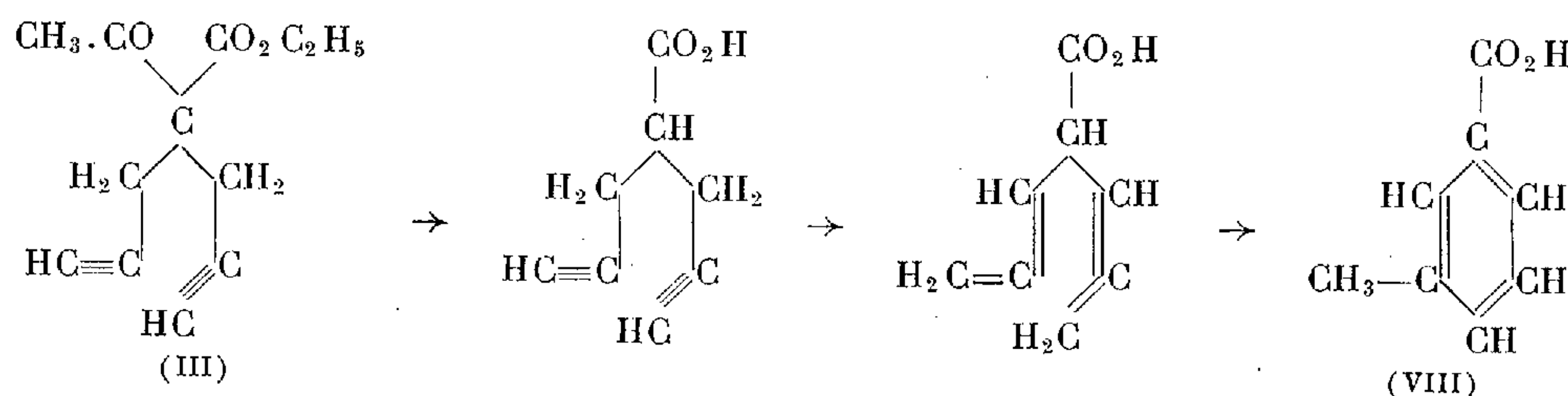
Dans ce cas, il ne paraît pas possible d'admettre qu'il y ait d'abord hydratation de (I) en acétyl-2 pentanone-4 oïque dont la forme diénolique subirait ensuite une déshydratation; la formation de l'acide uvique doit plutôt être interprétée en faisant appel à la forme alléno-énolique (VI) :



Nous avons là un procédé pratique pour obtenir l'acide uvique.

3° *Cyclisation du dipropargylacétylacétate d'éthyle en acide méta-toluique.* — Perkin et Simonsen (²) obtenaient l'acide méta-toluique en traitant par l'eau l'acide dipropargylacétique. Nous avons constaté qu'en chauffant à reflux l'ester (III) avec de la soude à 50 %, on obtient également ce même acide (VIII).

Composé cristallisé, F 111°, dont la formation s'interprète en passant par l'acide dipropargylacétique et la forme di-allénique de ce dernier :



En résumé, les composés carbonylés γ-acétyléniques vrais constituent des matières premières permettant de passer soit à la série furannique, soit à la série aromatique.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action du bromure de phénylmagnésium sur la chloro-1 cyclohexylphénylcétone. Déshalogénation de la chlorhydrine intermédiaire.* Note de Mlle **Germaine Cauquil** et M. **Jacques Rouzaud**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'action de C_6H_5MgBr, sur (I) fournit plusieurs produits. Une justification au passage par une chlorhydrine lors de la déshalogénation de (I) par les magnésiens est donnée. Cette déshalogénation se fait sans intermédiaire époxydique.

La chloro-1 cyclohexylphénylcétone (I) (¹) ne réagit pas sur le bromure de phénylmagnésium (C_6H_5MgBr) dans les conditions habituelles. Si l'on chasse l'éther après addition d'une molécule de (I) à une ou deux molécules de magnésien, et que l'on chauffe 30 mn, à 130°, on sépare :

1° 43 % ($\acute{E}_{2\,mm} < 140°$) avec des traces de cyclohexénylphénylcétone ($C_{13}H_{14}O$), 12 % de cyclohexylphénylcétone ($C_{13}H_{16}O$) (²) et 20 % de diphényle.

2° 50 % ($\acute{E}_{2\,mm}$ 170-180°) que l'on a pu scinder dans l'éthanol en 44 % de phényl-1 cyclohexylphénylcétone (II) (³) et 6 % d'un carbure F 182°,5. $C_{19}H_{22}$.

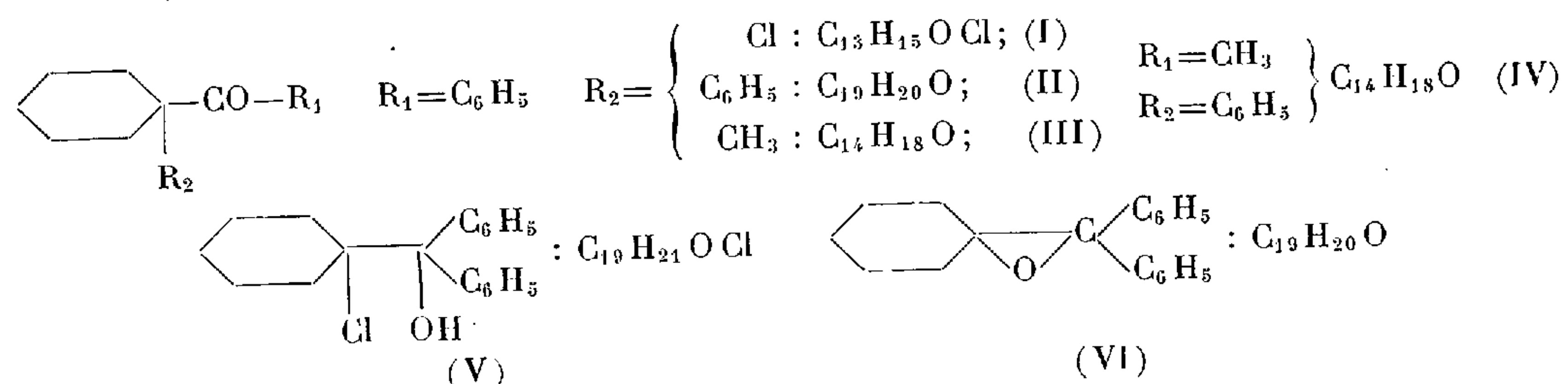
(²) *Chem. Soc.*, **91**, 1927, p. 840.

(¹) Mlle B. Tchoubar et O. Sackur, *Comptes rendus*, **208**, 1939, p. 1020.

(²) Stevens et Farkas, *J. Amer. Chem. Soc.*, **74**, 1952, p. 618 et 5352; Hey et Musgrave, *J. Chem. Soc.*, 1949, p. 3156.

(³) Mlle G. Cauquil et J. Rouzaud, *Comptes rendus*, **234**, 1952, p. 442.

(Carbone : trouvé 90,65 %, calculé pour $C_{19}H_{22}$, 91,14; Hydrogène : trouvé 9,27 %, calculé 8,85. P. M. : trouvé 265, calculé 250.)



La formation de cyclohexénylphénylcétone s'explique par l'arrachement d'une molécule d'acide chlorhydrique dans (I). La présence de cyclohexylphénylcétone se justifie par une réaction d'échange, entre le magnésien et (I) conduisant d'une part à $C_6H_{10}MgBrCOC_6H_5$, qui par hydrolyse donne la cétone saturée; et, d'autre part, à C_6H_5Cl qui réagissant avec C_6H_5MgBr contribue à fournir du diphényle.

On a vérifié que $C_{19}H_{22}$ se forme en chauffant C_6H_5MgBr avec (II) à 130° pendant 30 mn. Quant à (II), elle peut se former, soit par remplacement direct de l'atome de chlore de (I) par le radical du magnésien, soit par addition du magnésien au carbonyle; on obtiendrait dans ce dernier cas la chlorhydrine (V) qui se déshalogènerait ensuite en donnant (II). Dans l'action de (I) sur l'iodure de méthylmagnésium, Sackur ([4]) a obtenu la phényl-1 cyclohéxylméthylcétone (IV). Ce fait conduit à admettre la formation d'une chlorhydrine intermédiaire : le remplacement du chlore de (I) par le radical du magnésien aurait donné la méthyl-1 cyclohéxylphénylcétone (III). Nous avons vérifié que l'isomérisation de (III) en (IV) ne se produit pas dans les conditions de la réaction de Sackur. La formation d'une chlorhydrine est donc entièrement justifiée et nous pouvons l'admettre pour interpréter la réaction de (I) sur C_6H_5MgBr à condition toutefois de montrer que (V) est instable et se déshalogène en (II). La synthèse de (V) a été tentée en faisant réagir : *a.* la chlorourée sur le cyclohéxylidène diphénylméthane ($C_{19}H_{20}$); on obtient un mélange du carbure de départ et de (II), sans qu'il soit possible d'isoler (V). Sa formation est ici absolument nécessaire pour interpréter la réaction : (V) est donc instable et se déshalogène en donnant (II).

b. l'acide chlorhydrique gazeux sur l'oxyde de cyclohéxylidènediphénylméthane (VI) donne uniquement la diphényl-2.2 cycloheptanone-1. C'est une isomérisation acido-catalysée ([3]).

L'époxyde (VI) soumis à l'action de C_6H_5MgBr à 130° pendant 30 mn, conduit à la diphényl-2.2 cycloheptanone-1; de plus (VI) reste inaltéré en présence de chlorourée. La déshalogénation de (V) se fait donc sans passage par (VI).

([4]) *Comptes rendus*, **208**, 1939, p. 1092.

A. *Préparation de* (III) ([5]). — 20 g de cyclohéxylphénylcétone dans (éther + benzène) et 12,5 g d'amidure de sodium donnent, après 20 h d'agitation à reflux le dérivé sodé sur lequel on fait réagir 46 g d'iodure de méthyle. Après 8 h de reflux on obtient (III) (Rdt 75 %) : É 5 mm, 135°. 2-4.dinitrophénylhydrazone (DNP) F 176° (éthanol) [Azote trouvé % 14,82, calculé pour $C_{20}H_{22}N_4O_4$, 14,66]. Semicarbazone (SC) F 163,5° (éthanol). [Azote trouvé % 16,50, calculé pour $C_{15}H_{21}N_3O$, 16,22].

B. *Isomérisation de* (III) *en* (IV). — On chauffe à l'ébullition dans du xylène pendant 3 h des quantités équimoléculaires de (III) et de Cl_3Al. Le produit obtenu est une cétone isomère de (III). DNP F 138° (éthanol) [Azote trouvé % 14,73, calculé pour $C_{20}H_{22}N_4O_4$, 14,66].

C. *Identification de la cétone* (IV). — Nous l'avons préparée par déshydratation de l'hydroxy-1 cyclohéxylméthylphénylcarbinol ([6]) avec le chlorure stannique anhydre à la température ambiante, et par déshalogénation de (I) au moyen de l'iodure de méthylmagnésium ([4]). Sa constitution a été démontrée par oxydation à l'hypobromite qui fournit l'acide phényl-1 cyclohexane carboxylique ([2]) F 123° (éther de pétrole) amide F 96° (éther de pétrole-benzène) [Azote trouvé % 6,92, calculé pour $C_{13}H_{17}NO$, 6,89]. Ses constantes sont : É 2 mm 117-120°, F 38° (éther de pétrole), DNP. F 138° (éthanol); oxime F 140° (méthanol), SC. F 228° (éthanol) et non, comme l'ont indiqué C. A. Russel, L. T. Stroup et J. English ([7]), F 124,5° DNP. F 188°.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réactivités comparées du diphényl-2.4 thiophène et du diphényl-2.4 sélénophène.* Note de MM. **N. P. Buu-Hoï**, **Pierre Demerseman**, et **René Royer**, présentée par M. Marcel Delépine.

Le comportement des diphényl-2.4 thiophène et diphényl-2.4 sélénophène vis-à-vis des réactions de Friedel-Crafts (avec les chlorures d'acides) et de formylation (par la N-méthylformanilide) a été examiné. Il a été montré que les réactivités de ces deux composés sont sensiblement du même ordre de grandeur.

Alors que la chimie du thiophène est un chapitre déjà bien exploré, celle du sélénophène en est encore à ses débuts. Nous avons pensé qu'il était intéressant d'examiner de façon parallèle le comportement d'un composé de base de la série du thiophène, et celui du composé équivalent dans la série du sélénophène vis-à-vis de quelques réactions-types. Une telle étude, outre les renseignements qu'elle apporterait sur la réactivité comparée des noyaux thiophène et sélénophène, aboutirait à la synthèse de substances soufrées ou séléniées dont nous désirions étudier les effets biologiques. Comme matières premières pour cette étude, nous avons choisi le diphényl-2.4 thiophène (I) et le diphényl-2.4 sélénophène (II), faciles à préparer. Les réactions principales étudiées sont

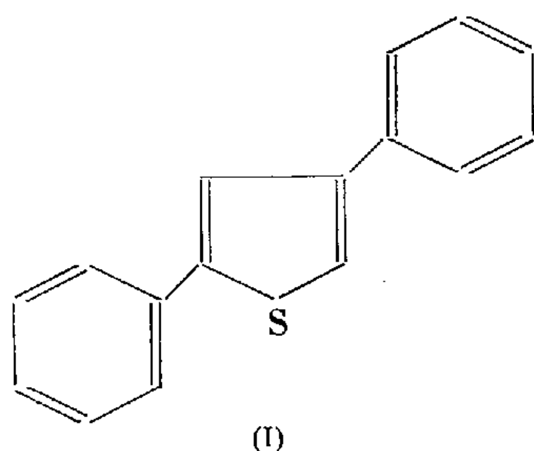
---

([5]) Mlle G. Cauquil et J. Rouzaud, *Bull. Soc. Chim.*, 1953, p. 671. Cette préparation était terminée quand nous avons appris que Hamlin et Freifelder, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 371 venaient de la réaliser.

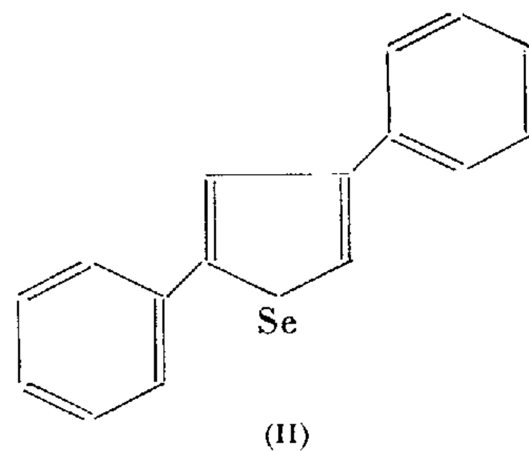
([6]) Mme I. Elphimoff-Felkin et Mlle B. Tchoubar, *Bull. Soc. Chim.*, 1952, p. 554.

([7]) *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 3882.

l'acylation selon Friedel-Crafts par les chlorures d'acides, et la formylation par la N-méthylformanilide.

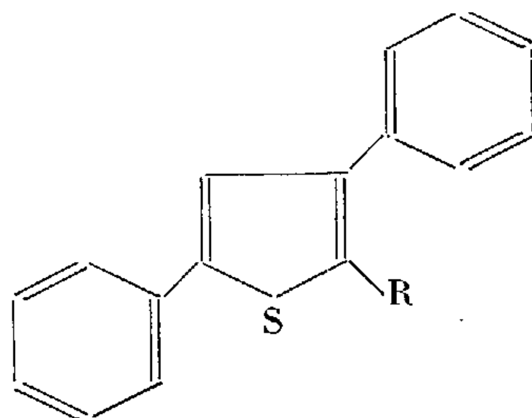


(I)

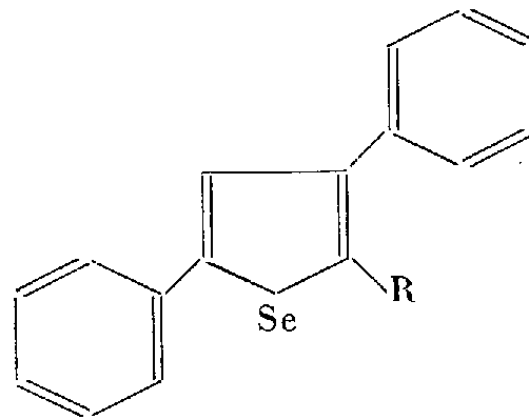


(II)

a. Réactions de Friedel-Crafts. — Le diphényl-2.4 thiophène réagit aisément avec les chlorures d'acides en présence de chlorure stannique au sein du benzène; nous avons ainsi préparé, avec un rendement de 75 %, *l'acétyl-5 diphényl-2.4 thiophène* (III), cristallisant de l'éthanol en prismes incolores F 96°, $\acute{E}_{0,5} = 218$-220°, substance obtenue auparavant en quantités infimes en utilisant le chlorure d'aluminium (1); l'*oxime* correspondante cristallise du méthanol en aiguilles incolores F 147°. D'une façon analogue, nous avons préparé le *propionyl-5 diphényl-2.4 thiophène* (IV), cristallisant de l'éthanol en aiguilles incolores F 88° (72 % de rendement), dont l'*oxime* se sépare du méthanol en prismes incolores F 120°, et le *phénacétyl-5 diphényl-2.4 thiophène* (V), cristallisant de l'éthanol en aiguilles incolores F 71° (40 % de rendement). Le comportement du diphényl-2.4 sélénophène est tout à fait analogue, car nous avons obtenu, avec 75 % de rendement, *l'acétyl-5 diphényl-2.4 sélénophène* (VIII), cristallisant de l'éthanol en prismes incolores F 84°, $\acute{E}_{0,4} = 215$-218°, et dont l'*oxime* cristallise de l'éthanol en paillettes incolores F 145°; le *propionyl-5 diphényl-2.4 sélénophène* (IX), obtenu avec 73 % de rendement, se sépare de l'éthanol sous forme d'aiguilles incolores, F 87°, $\acute{E}_{0,8} = 230$-232°, et donne une *oxime* cristallisant du méthanol en paillettes brillantes F 106°. Il est à noter qu'à la différence du diphényl-2.4 thiophène qui se résinifie aisément sous l'action du chlorure d'aluminium, le diphényl-2.4 sélénophène est assez stable vis-à-vis de ce catalyseur, car nous avons pu obtenir les deux cétones (VIII) et (IX) avec des rendements de 75 à 78 % en opérant les réactions de Friedel-Crafts en milieu sulfocarbonique et en présence de chlorure d'aluminium, à froid. Cette observation qui semblerait témoigner en faveur d'une plus grande « aromaticité » du noyau sélénophène, est en harmonie avec les observations d'Umezawa sur la dinitration du sélénophène comparée à celle du thiophène.



(III) R = $COCH_3$
(IV) R = COC_2H_5
(V) R = $COCH_2C_6H_5$
(VI) R = CHO
(VII) R = CO_2H



(VIII) R = $COCH_3$
(IX) R = COC_2H_5
(X) R = CHO
(XI) R = CO_2H

(1) FROMM, FANTL et LEIBSOHN, *Liebig's Annalen*, 457, 1927, p. 276.

b. Réactions de formylation. — Le diphényl-2.4 thiophène réagit aisément avec la N-méthylformanilide en présence d'oxychlorure de phosphore (solvant : *o*-dichlorobenzène), pour donner avec 72 % de rendement, le *formyl-5 diphényl-2.4 thiophène* (VI), cristallisant de l'éthanol en fines aiguilles incolores, F 94°, $É_{0,5}$ = 216-218°; la *semicarbazone* cristallise de l'éthanol en aiguilles soyeuses jaune pâle fondant instantanément vers 230°, et se décomposant au-dessus de 210°; la *thiosemicarbazone* constitue des aiguilles jaunes fondant instantanément vers 257°; l'*oxime* cristallise de l'éthanol sous forme de paillettes nacrées, F 139°.

D'une façon analogue, le diphényl-2.4 sélénophène fournit avec 85% de rendement le *formyl-5 diphényl-2.4 sélénophène* (X), qui cristallise de l'éthanol en prismes incolores, F. 101°, $E_{0,6}$ = 228-230°; sa *semicarbazone* se sépare de l'éthanol en aiguilles jaunâtres, fondant vers 210°; sa *thiosemicarbazone* cristallise de l'éthanol en aiguilles jaunes fondant vers 250°; son *oxime* constitue des aiguilles incolores, F. 159°.

c Réactions diverses. — Les oximes des deux aldéhydes précédents peuvent être déshydratées par le chlorure de thionyle, avec formation des *cyano-5 diphényl-2.4 thiophène* (solide incolore, fondant vers 118°, et distillable sous haut vide) et *cyano-5 diphényl-2.4 sélénophène* (solide incolore, fondant vers 130°); la saponification de ces nitriles par la potasse alcoolique conduit à l'acide *diphényl-2.4 thiophène-5 carboxylique* (VII) cristallisant de l'acide acétique en aiguilles incolores F. 224°, et à *l'acide diphényl-2.4 sélénophène-5 carboxylique* (XI), aiguilles incolores, F. 232°.

CRISTALLOGRAPHIE. — *Essais d'épitaxies donnant des résultats négatifs à partir de solutions et positifs à partir de vapeur.* Note de MM. **Jean Claude Monier** et **René Weil**, transmise par M. Charles Mauguin.

L. Royer [1], [2] avait essayé de réaliser à partir de *solutions*, les épitaxies de substances dont les cristaux sont formés par un assemblage de « molécules neutres », sur des corps à structure ionique. Malgré de bons accords paramétriques, les résultats étaient restés négatifs.

Nous avons repris une partie de ces expériences en opérant par *sublimation*, et nous avons obtenu des épitaxies du tétraiodure d'étain, de l'héxaméthylènetétramine, du naphtalène et de l'anthracène sur des supports ioniques.

1. *Tétraiodure d'étain.* — Le tétraiodure d'étain, cubique parahémièdre, donne des cristaux dont une face (111) coïncide avec le plan (001) de la sylvine. Ce sont des triangles équilatéraux, la plupart du temps assez mal formés. Les statistiques faites sur les préparations indiquent qu'un de leurs côtés se trouve dans un angle moyen de 1° de part et d'autre de [110] du support. Les coïncidences paramétriques sont très bonnes :

$[1\bar{1}0] = 17,29$ Å sur $4\,[110]$ KCl $= 17,76$ Å à 2,8 %
$[11\bar{2}] = 29,94$ Å sur $7\,[1\bar{1}0]$ KCl $= 31,13$ Å à 3,8 %

2. *Hexaméthylènetétramine.* — L'hexaméthylènetétramine ou urotropine est

[1] *Bull. Soc. F. Min.*, **51**, 1928, p. 118.
[2] *Comptes rendus*, **196**, 1933, p. 282.

cubique antihémièdre. Elle s'accole sur les supports par son plan (110) et donne des cristaux en forme de parallélogrammes dont l'angle aigu est de 70°32′.

Sur le plan de clivage de l'iodure de potassium les bissectrices des angles de ces cristaux se placent parallèlement aux rangées [100] et [010] du support. Sur (001) du mica muscovite, la bissectrice des angles aigus est parallèle à la trace de g^1 (010). (Willems ([3]) a déjà signalé cet accolement sans indiquer sa loi de concordance paramétrique).

2[1$\bar{1}$0] = 19,86 Å	sur 3[010]KI	= 21,15 Å	à 5,9 %
[001] = 7,02 Å	sur [100]KI	= 7,05 Å	à 0,4 %
[001] = 7,02 Å	sur [010]musc.	= 9,02 Å	à 22,2 %
[1$\bar{1}$0] = 9,93 Å	sur 2[100] musc.	= 10,36 Å	à 4,2 %

3. *Naphtalène*. — Le naphtalène est monoclinique holoèdre. Ses cristaux déposés sur la sylvine et la calcite ont la forme de losanges ou de parallélogrammes. Ils s'éteignent suivant les directions des bissectrices de leurs angles. Très souvent ils sont tronqués par des faces parallèles à la bissectrice des angles obtus. L'angle obtus est statistiquement de 108° ± 0,8°. Le calcul de l'angle des rangées [110] et [1$\bar{1}$0] d'après les paramètres ([4]) conduit à 107°48′. L'épitaxie se fait par le plan (001) du naphtalène.

La grande diagonale se trouve dans un éventail de 1° en moyenne de part et d'autre des directions de clivage de la sylvine, et de part et d'autre de la rangée [110] de la calcite.

[010] = 6,0 Å	sur [100] KCl	= 6,29 Å	à 4,6 %
3[100] = 24,69 Å	sur 4[010] KCl	= 25,16 Å	à 1,9 %
[010] = 6,0 Å	sur [1$\bar{1}$0] cal.	= 4,98 Å	à 20,5 %
[100] = 8,23 Å	sur 2[110] cal.	= 8,08 Å	à 1,85 %

4. *Anthracène*. — L'anthracène est monoclinique holoèdre comme le naphtalène. Il donne sur (001) de la sylvine des cristaux en forme de losanges dont la grande diagonale est n_g. L'angle aigu de ces losanges est de 70° ± 0,8°. L'angle calculé ([5]) de [110] et [$\bar{1}$10] de l'anthracène est de 70°22′.

Environ 50 % des cristaux déposés ont leurs diagonales situées dans un éventail de 0,2° en moyenne de part et d'autre des rangées [110] de la sylvine :

[100] = 8,56 Å	sur 2[110] KCl	= 8,89 Å	à 3,7 %
3[010] = 18,09 Å	sur 4[1$\bar{1}$0] KCl	= 17,78 Å	à 1,68 %

Le reste des cristaux n'est pas orienté.

([3]) *Naturwiss. Deutsch.*, 36, 1949, p. 373.

([4]) S. C. Abrahams, J. M. Robertson et J. G. White, *Acta Cryst.*, 2, 1949, p. 233.

([5]) A. Mac, L. Mathieson, J. M. Robertson et W. C. Sinclair, *Acta Cryst.*, 3, 1950, p. 245.

Ces expériences montrent que les résultats obtenus peuvent être différents suivant la méthode utilisée. Nous sommes ici en présence de cas où certains facteurs physiques des solvants empêchent l'obtention d'épitaxies qui se produisent à partir de la phase vapeur.

Elles montrent en outre, que, même lorsqu'on opère par sublimation, les données paramétriques ne suffisent pas toujours pour prévoir les épitaxies. En effet, les épitaxies du naphtalène et de l'anthracène sur la sylvine, obéissent à deux lois de concordance paramétrique différentes bien que leurs rangées [100], d'une part, et [010] d'autre part soient presque identiques. Il y a donc encore d'autres facteurs qui interviennent.

Elles montrent enfin que des corps de structure type moléculaire et dont les molécules sont :

a, dépourvues de moment dipolaire permanent, ou *b*, dépourvues de possibilité de donner des liaisons H, peuvent donner des épitaxies sur des corps de structure type ionique.

GÉOLOGIE. — *Sur la nature minéralogique et la genèse des sédiments de la Cuvette tchadienne.* Note de M. **Henri Erhart**, présentée par M. Emmanuel de Margerie.

Plusieurs missions effectuées dans la région Sud et Sud-Ouest de la Cuvette tchadienne (1947-1949-1950) m'ont permis de distinguer une série de sédiments-types que l'on rencontre dans cette région, à savoir des diatomites plus ou moins pures, des argiles à concrétions calcaires, des argiles à carbonates alcalins, des limons et des sables opalifères, des cuirasses ferrugineuses.

L'étude minéralogique et micrographique des matériaux récoltés au cours de ces missions a mis en évidence les principaux faits suivants :

Presque tous les dépôts quaternaires que l'on rencontre sur le parcours des fleuves Logone et Chari contiennent, en quantité plus ou moins grande, de l'opale. Celle-ci se trouve, soit à l'état de gel amorphe, soit à l'état figuré sous forme de frustules de diatomées. Ces micro-organismes appartiennent à plusieurs espèces différentes, suivant l'ancienneté du dépôt et sa nature physique et chimique. Même les limons récents contiennent parfois une quantité de diatomées importante qui se révèle déjà en prélevant des échantillons par la faible densité des matériaux.

Ces faits n'ont rien de surprenant si l'on sait que les fleuves nourriciers du lac Tchad sont encore actuellement assez riches en silice colloïdale et en diatomées. Ainsi, l'analyse de l'eau du Logone, prélevée à différents endroits et à différentes époques, accuse des teneurs oscillant entre 0,015 et 0,030 g de silice par litre.

Il est important de faire ressortir que cette silice est incontestablement d'origine pédogénétique, c'est-à-dire qu'elle provient, à l'origine, de l'altération des roches silicatées qui constituent le bassin d'alimentation des fleuves en question, lequel se trouve situé sous un climat tropical humide.

Un autre caractère des différents dépôts quaternaires revêt une signification particulière. L'étude minéralogique de la fraction argileuse des matériaux au moyen des rayons X a montré que tous les sédiments sont toujours à base de kaolinite ou d'une de ses variétés appelée métahalloysite. Les courbes thermiques ont précisé, par ailleurs, que les dépôts contiennent généralement une petite quantité d'hydroxyde d'alumine et une quantité variable d'hydroxydes de fer.

Ces différentes constatations sont bien conformes à l'idée que nous devons nous faire de l'origine des matériaux. Ceux-ci représentent les éléments remaniés d'un manteau d'altération et des sols formés par un processus de pédogénèse forestière, sous climat humide, tel qu'il régnait et règne encore actuellement dans le bassin d'alimentation des fleuves. C'est pour cette raison que les matériaux sont toujours kaoliniques et un peu latéritiques, c'est-à-dire contiennent toujours un peu d'hydroxyde d'alumine.

Une preuve supplémentaire venant à l'appui de l'opinion que les sédiments et sols du Moyen Logone doivent leurs principales caractéristiques à des conditions différentes de celles réalisées dans la cuvette tchadienne est fournie par l'étude des sols « en place » qui se forment actuellement sur les roches basiques que l'on rencontre dans certains endroits. Un des cas les plus typiques est constitué par les produits d'altération d'une dolérite observée à Youhé. L'argile extraite de ces matériaux n'est pas une kaolinite, mais une montmorillonite typique révélée par un beau cliché de rayons X. On voit donc bien que les phénomènes de pédogénèse qui s'accomplissent sous le climat aride tchadien sont tout à fait à l'opposé des phénomènes qui ont engendré les sols alluvionnaires précédents formés sous climat humide et sous couverture forestière ombrophile ancienne.

A ce sujet, une dernière remarque s'impose. Les alluvions quaternaires du Tchad qui sont à base de kaolinite montrent que la nature minéralogique de l'argile n'a pas changé au cours du laps de temps qui s'est écoulé depuis leur dépôt. Quel que soit le niveau stratigraphique de ces alluvions, c'est-à-dire leur ancienneté relative, quel que soit la composition chimique du dépôt, le composant argileux reste le même. Bien que les apports de l'eau aient enrichis constamment le milieu en silice colloïdale et en sels divers, particulièrement en calcium, magnésium, potassium et, dans certains cas surtout sodium (argiles alcalines), aucune modification du constituant argileux n'est intervenue.

Des faits analogues à ceux que nous constatons dans le bassin fermé

du Tchad, aussi bien en ce qui concerne la présence d'opale dans les sédiments et dans les sols, qu'en ce qui concerne la nature et l'origine du constituant argileux, ont été mis jadis en évidence par moi dans l'étude des sédiments du Delta Central Nigérien qui se trouve situé dans des conditions climatiques et géographiques identiques (1).

Je pense que les observations que j'ai pu faire dans les deux territoires en question, sur une échelle importante, constituent des arguments de poids pour prouver que la néoformation de montmorillonite ou de tout autre argile minéralogique à partir de feuillets de kaolinite, d'hydroxyde d'alumine et de silice n'est pas réalisable dans les conditions normales existant actuellement à la surface du globe. En corollaire, on doit aussi conclure que la nature des argiles que l'on trouve dans les sédiments plus ou moins anciens est déterminée en premier lieu par les conditions particulières de la pédogénèse qui existaient à l'époque de l'altération originelle des silicates.

GÉOLOGIE. — *Le Nummulitique de Haute-Mésopotamie occidentale.* Note (*) de M. **Jean Mercier**, transmise par M. Pierre Pruvost.

La base de la série nummulitique est représentée en Haute-Mésopotamie occidentale par des marnes crayeuses, épaisses de 150 m, contenant une microfaune caractérisée essentiellement par des *Globorotalia* et des *Globigerina*. Vers leur partie supérieure, ces marnes renferment un niveau où abondent en telle quantité des Radiolaires et des spicules de Spongiaires siliceux, avec quelques Globigérines, que la roche peut être considérée comme une spongo-radiolarite; cet horizon contient des lits de silex. Succédant sans transition aux dépôts marneux du Crétacé supérieur, ces marnes sont rangées dans l'Éocène inférieur (Paléocène).

Les derniers bancs de la série marneuse deviennent plus riches en calcaire. On note l'apparition d'Orthophragmines (*Discocyclina*, *Asterodiscus*) qui sont associées à la microfaune des horizons inférieurs.

Un changement de faciès s'annonce avec des niveaux nettement calcaires, encore légèrement marneux et crayeux (Gümüs Dag). Les Nummulites apparaissent, ce sont des formes de petite taille, en général mal conservées. On identifie *Nummulites anomala* de la H. et *N. fossulata* de Ciz. Les Discocyclines et les Globigérines sont fréquentes. Cet horizon représente le sommet de l'Éocène inférieur (Yprésien).

On passe ensuite à des calcaires francs bien identifiables sur le terrain

(1) *Comptes rendus*, **217**, 1943, p. 379.

(*) Séance du 27 juillet 1953.

par les grands Foraminifères qu'ils contiennent. On y distingue trois horizons :

1° un inférieur, à l'état de « caillasse », à *Nummulites irregularis* Desh., *N. subirregularis* de la H., *Discocyclina Archiaci* Schlum., *D. Pratti* Mich., *D. sella* d'Arch., *Astreocyclina stellaris* Brun., *Alveolina* sp., *Fluosculina* sp., *Operculina ammonea* Leym., *Archaeolithothamnium* sp.

2° un moyen à *Nummulites subirregularis*, *N. subatacicus* H. Douv., *N. millecaput* Boub. (atteignant 16 cm de diamètre), *N. uroniensis* Heim, *N. globulus* Leym., *N. heeri* de la H., *N. helveticus* Kauf., *N. perforatus* Montf., *Assilina* sp., *Operculina ammonea, Discocyclina sella, D. Pratti. Asterocyclina stellaris*, Miliolidés.

3° un supérieur à *Nummulites atacicus* Leym., *N. Beaumonti* d'Arch, et Nummulites des groupes *discorbina* Schloth. et *Guettardi* d'Arch. contenant un banc épais de 75 cm formé uniquement par l'entassement de Discocyclines et d'Astérocyclines.

Ces trois horizons correspondent à l'Éocène moyen et aux divisions qu'on reconnaît habituellement dans le Lutétien.

Une masse de calcaires blancs, gris, jaunes ou roses, compacts, parfois marmoréens, en bancs souvent très épais, sur monte, sur 200 m (Susuz dag, Tektek daglari, Nemrut dag), l'Éocène moyen; elle est très peu fossilifère. On rencontre dans les niveaux inférieurs *Nummulites incrassatus* de la H. et des Operculines. Au dessus, quelques bancs contiennent de rares Nummulites mal conservées, peu souvent déterminables (*N. Fabiani* Prever), des *Dictyoconus* et des *Dictyoconoïdes* dont le niveau paraît ici plus élevé. Cet ensemble est considéré comme Éocène supérieur.

On passe à des calcaires moins compacts où, l'on reconnaît un niveau inférieur avec de nombreuses Operculines et un niveau supérieur à *Nummulites Bouillei* de la H., rare et de petite taille, qui indique l'Éocène tout à fait supérieur ou mieux la base de l'Oligocène (Nemrut dag).

L'Oligocène, profondément entaillé par les karsts, paraît être représenté par les calcaires supérieurs de Tektek daglari où abondent de petits Foraminifères (Miliolidés, Bulimidés, Lagenidés) dans certains niveaux, mais, jusqu'ici, aucune forme caractéristique n'a été trouvée pour préciser l'âge de ces calcaires qui sont recouverts par le conglomérat transgressif et les calcaires du Miocène.

La série nummulitique est donc complète en Haute-Mésopotamie occidentale. Marno-crayeuse pendant l'Éocène inférieur (Paléocène), elle est complètement calcaire dès l'Yprésien; c'est avec ce faciès qu'apparaissent les Nummulites et les grands Foraminifères qui les accompagnent. Les Nummulites, très abondantes dans l'Éocène moyen, encore fréquentes à la base de l'Éocène supérieur, sont très rares dans les termes supérieurs.

PALÉONTOLOGIE. — *Existence, dans l'appareil apical des Oursins, de deux sortes de plaques génitales. Plans de symétrie cristallographique. Hypothèses explicatives.* Note (*) de M. **Gabriel Lucas**, transmise par M. Pierre Pruvost.

L'observation au microscope polarisant de divers appareils apicaux d'Oursins réguliers m'a permis de constater que les cinq plaques génitales ne sont aucunement équivalentes entre elles. Dans *Strongylocentrotus lividus*, *Arbacia æquituberculata*, *Codechinus rotundus* (Aptien), *Salenia prestensis* (Aptien), *Peltastes stellulatus* (Valanginien), *Acrosalenia cidaroides* (Bathonien), et aussi *Discoides subuculus* (Cénomanien), on constate que trois d'entre ces plaques (que nous appellerons B) sont orientées de telle sorte que leur axe cristallographique est approximativement perpendiculaire à la plaque, tandis que dans les deux autres (A), l'axe est parallèle à la plaque et à sa limite périproctale. Ces deux plaques A isolent entre elles une des plaques B, ce qui donne naissance à un plan de symétrie bilatérale : 2B, 2A, 1B. Le madréporite est une des deux B paires. Si l'on figure l'appareil apical selon les normes classiques pour les Oursins, le plan de symétrie cristallographique ainsi défini passe à droite du madréporite, et fait avec le plan spatanguien un angle de 72°.

Au contraire, dans *Dorocidaris*, *Heterodiadema* (Séquanien), *Rachiosoma* (Sénonien), si trois des génitales (B) ont encore leur axe cristallographique perpendiculaire et les deux autres (A) parallèle à leur surface, l'une de ces dernières le montre, non plus parallèle, mais perpendiculaire au bord périproctal; et cette dernière plaque (A) se trouve être le madréporite. Il existe encore un plan de symétrie cristallographique, mais la figure obtenue ne peut en aucune façon être ramenée à la précédente : le madréporite n'est plus une plaque B, mais une plaque A; le plan de symétrie cristallographique n'est plus adjacent au madréporite.

Dans tous les cas observés, les plaques radiales ou interradiales sont arrangées en systèmes dont les axes optiques sont approximativement disposés radialement et font un angle faible avec la surface de la thèque.

De ces faits il ressort : 1° que trois des génitales sont comparables entre elles, avec leur axe cristallographique perpendiculaire à leur surface; 2° que les deux autres génitales sont tout à fait différentes et ne semblent se rapporter à aucun des cycles ultérieurs, radiales ou interradiales; 3° que les cinq plaques génitales définissent un plan de symétrie bilatérale approchée, différent dans les deux cas; 4° que le madréporite n'est pas toujours la même plaque, puisqu'il est, tantôt une plaque A, tantôt une plaque B.

Il semble possible d'expliquer ces faits à la faveur de certaines poten-

(*) Séance du 15 juillet 1953.

tialités connues dans d'autres Échinodermes. D'abord, les trois génitales B évoquent les trois basales si généralement connues dans des Cystidés, les Blastoïdes et certains Crinoïdes; j'ai pu vérifier chez un Blastoïde que l'axe optique de ces basales leur est bien perpendiculaire. On sait aussi que, dans les Crinoïdes (1), on définit par la position du centre de la thèque, de l'hydropore et de l'anus parfois accompagné de plaques spéciales (anales), un plan particulier, dit *plan crinoïdien*, figuré, dans les vues apicales de Crinoïdes, verticalement, avec anus et hydropore dans l'interradius supérieur, dit *postérieur*. Ces différents organes peuvent migrer, d'abord le long du plan crinoïdien : les anales notamment peuvent venir au contact des basales, voire dissocier leur cycle et s'y insérer; et aussi dans deux autres plans, dits *homocrinoïdien* et *hétérocrinoïdien*, sur lesquels peut s'installer notamment un tube anal (*Homocrinus*, *Heterocrinus*, par exemple); ces plans font avec le plan crinoïdien des angles de 72 et 144°.

Figurons, selon le même schéma, nos apex d'Oursins. Dans le premier groupe, le *plan spatanguien* (plan de migration de l'anus) sera homologué au plan crinoïdien; les raisons d'appeler crinoïdien l'axe passant par la madréporite disparaissent en effet si celui-ci n'est pas une plaque fixe; dans ces conditions, le madréporite sera figuré en bas et à gauche, *le plan de symétrie cristallographique se confond avec le plan homocrinoïdien*. Il est remarquable que dans *Salenia*, la migration de l'anus se produit dans le plan hétérocrinoïdien. Dans le deuxième groupe (*Dorocidaris*, etc.) la position de l'anus ne donne pas d'indications. La superposition du plan de symétrie cristallographique et du plan homocrinoïdien n'amène à aucune conclusion satisfaisante. Mais si on le superpose au plan hétérocrinoïdien, la figure est facile à interpréter : un interradius en haut; le madréporite (A) situé sur le plan homocrinoïdien, rétablissant ainsi en partie sur celui-ci une symétrie bilatérale disparue.

Ces coïncidences remarquables m'amènent à proposer l'hypothèse suivante. Dans un stade très primitif de l'évolution des Échinides, anus, anales et hydropore ont pénétré le cycle des trois basales, et se sont redistribués parmi elles. L'anus restant, à l'origine, central, les deux anales dissocient le cycle des trois basales, lui imposant une symétrie bilatérale nouvelle, homocrinoïdienne ou hétérocrinoïdienne; l'hydropore se fixe, soit sur une des basales (symétrie homocrinoïdienne), soit, dans le cas de symétrie hétérocrinoïdienne, sur une anale et justement sur celle qui se trouve dans le plan homocrinoïdien.

Sans doute l'étude attentive de la symétrie des larves d'Échinodermes,

---

(1) G. UBAGHS, *Classes des Crinoïdes*, in J. PIVETEAU, *Traité de Paléontologie*, Masson, Paris, 1953, p. 669-773, *voir* p. 661, 736, 745 notamment.

à laquelle se livre en ce moment M. A. Devries [2], apportera-t-elle des lumières sur le mécanisme de ces migrations d'organes et sur la signification de ces symétries imparfaites, dont les cas de symétrie cristallographique sont un exemple frappant.

GÉNÉTIQUE. — *Contribution à l'étude du déterminisme du sexe chez* Ecballium elaterium *Rich.* Note (*) de M. **Henri Heslot**, présentée par M. Philibert Guinier.

Les botanistes reconnaissent deux races distinctes chez *Ecballium elaterium*, l'une monoïque, courante en France; l'autre dioïque, que l'on trouve en Afrique du Nord.

Nous avons semé côte à côte, à Paris, des graines de France et de Tunisie [1] et nous avons constaté que ces différences sexuelles se maintenaient, la race dioïque donnant un rapport des sexes de 1 : 1.

En vue d'élucider les différences génétiques séparant les deux races, nous avons réalisé les deux croisements réciproques suivants :

(I) ♀ Tunisie × ♂ France,
(II) ♀ France × ♂ Tunisie.

Pour (I), la F_1 est constituée de plantes toutes monoïques (⚥); pour (II), de 50 % de plantes ♂ et 50 % de plantes ⚥. Ces résultats suggèrent que le ♂ de Tunisie est hétérogamétique et la ♀ de Tunisie homogamétique. On peut adopter les formules génétiques suivantes, dans l'hypothèse d'un gène présentant trois états alléliques :

♂ Tunisie	M*f*
♀ Tunisie	*ff*
⚥ France	*mm*

avec la relation de dominance $M > m > f$.

Dans ce cas, le premier croisement donne des plantes de constitution *mf* et et le deuxième croisement 50 % de M*m* et 50 % de *mf*.

Nous avons autofécondé plusieurs pieds ⚥ des hybrides F_1. Ces plantes, de constitution supposée *mf*, devraient donner dans leur descendance 3/4 ⚥ et 1/4 ♀. Nous avons constaté que, dans chaque cas, la proportion de ♀ est bien d'environ 25 %, mais les 75 % de plantes restantes ne sont pas uniquement ⚥, on y rencontre également des plantes ♂, dont les proportions

---

(2) *Études sur la symétrie des larves d'Échinodermes* (en préparation).

(*) Séance du 6 juillet 1953.

(1) M. Valdeyron, Directeur du Service Botanique et Agronomique de Tunis, nous a fait parvenir ces graines.

varient suivant les descendances observées. Il faut admettre, semble-t-il, qu'en plus du système M, *m*, *f*, interviennent des gènes modificateurs. Plusieurs descendances F_3 seront étudiées cette année et permettront d'éclaircir cette question.

Parallèlement à ces études génétiques, nous avons effectué l'examen cytologique des deux races et de leurs hybrides. Le nombre de chromosomes est le même dans les deux races : $2n = 18$, formant neuf bivalents en métaphase hétérotypique de la méiose. Aucun hétérochromosome n'a pu être observé chez les ♂ de Tunisie, qui sont cependant génétiquement hétérogamétiques.

Chez les hybrides F_1, neuf bivalents sont encore formés régulièrement, mais en anaphase (I), on observe fréquemment des ponts chromatiques et des fragments, intéressant au moins trois chromosomes distincts. Ceci peut s'interpréter en supposant que les deux races diffèrent par au moins trois inversions (ne comprenant pas le centromère) portées par trois chromosomes. La distribution du nombre de ponts anaphasiques observés chez les plantes F_1 permet de calculer dans cette hypothèse, quel sera le pourcentage de pollen avorté. La valeur calculée (60 %) est en bon accord avec l'observation expérimentale d'échantillons de pollen.

D'autre part, grâce au traitement par la colchicine, nous avons obtenu des plantes tétraploïdes de la race tunisienne, et nous avons effectué le croisement :

♀ 2n (*ff*) × ♂ 4n (MM*ff*).

Les gamètes formés par la ♀ sont tous *f* et l'on doit s'attendre à ce que ceux formés par le ♂ soient de trois sortes : MM, M*f*, *ff* dans les proportions 1:4:1. La descendance triploïde doit donc comprendre 1/6 *fff* probablement ♀, 1/6 MM*f* probablement ♂ et 4/6 M*ff* de sexe *a priori* indéterminé. En fait, nous avons obtenu, pour deux descendances distinctes, une proportion de 5 ♂ : 1 ♀. Il en résulte que les plantes M*ff* sont de sexe ♂, M dominant encore deux doses de *f*. Ces expériences confirment que les ♂ de la race tunisienne sont hétérogamétiques.

Nous poursuivons actuellement l'étude de croisements variés entre les divers types tétraploïdes de France et de Tunisie que nous avons pu obtenir expérimentalement.

ENDOCRINOLOGIE. — *Structure de la thyroïde du Rat intact et hypophysectomisé traité par la cortisone.* Note de Mme **Lucette Mercier-Parot** et M. **Herbert Tuchmann-Duplessis**, transmise par M. Albert Policard.

La cortisone qui modifie le métabolisme thyroxinique et diminue la fixation de l'iode radioactif n'altère pas la structure morphologique de la thyroïde du Rat intact et hypophysectomisé.

La mesure de la hauteur de l'épithélium thyroïdien ne révèle aucune différence significative entre les animaux traités par la cortisone et les témoins.

Il semble établi que, chez l'Homme et les animaux de laboratoire, la cortisone diminue la fixation de l'iode radioactif, par contre son action sur la morphologie thyroïdienne est inconstante.

Nos expériences ayant porté sur le Rat, nous rappellerons seulement les constatations qui ont été faites sur cet animal. Tandis que Lederer ([1]) et d'Angelo ([2]) ne constatent aucune modification de l'aspect de la glande thyroïde, Desclin et coll. ([3]) observent, suivant les expériences, tantôt une augmentation de l'activité thyroïdienne, tantôt une inhibition. Cheymol et coll. ([4]), Perry ([5]) concluent que la cortisone agit à l'intensité près comme la thyroxine. Le mode d'action de la cortisone sur la thyroïde est également controversé : Perry, Cheymol et Halmi ([6]), avec la majorité des auteurs, pensent que l'hormone corticale agit directement sans relai hypophysaire. Chez le Rat hypophysectomisé, Halmi a observé une faible stimulation de l'épithélium thyroïdien.

Au cours d'expériences antérieures, nous avons constaté une inhibition de l'activité thyroïdienne chez le Rat mâle et pas de modifications chez la femelle. Les différences de réaction selon le sexe de l'animal et l'inconstance des résultats nous ont incité à étendre nos observations et à examiner également l'action de la cortisone sur le Rat hypophysectomisé.

Nous rapportons ici les résultats de l'examen de cinq groupes de Rats normaux, adultes, des deux sexes, traités par la cortisone pendant des durées allant de 6 à 21 jours, et de deux groupes de Rats hypophysectomisés. Le tableau résume les conditions expérimentales et donne les résultats obtenus après mesure de l'épithélium glandulaire. Un lot d'animaux témoins correspond à chaque groupe d'animaux traités.

L'analyse des mesures obtenues montre qu'à l'exception d'un groupe de mâles (expérience 1) pour lequel on trouve une diminution significative de la hauteur épithéliale, les variations sont faibles et inconstantes. L'examen histologique confirme les résultats biométriques : en effet, en tenant compte de la taille des vésicules, de l'abondance des vacuoles de résorption, de l'aspect de la colloïde, de la vasodilatation, on ne décèle aucune différence structurale par rapport aux témoins, qu'il s'agisse de Rat intact ou de Rat hypophysectomisé.

Les causes de la discordance entre les résultats fournis par l'iode radioactif et les méthodes histologiques sont encore obscures. On pourrait être

---

([1]) *Ann. End.* 13, 1952, p. 58 et 871,

([2]) *Anat. Rec.* 115, 1953, p. 296.

([3]) P. A. Bastenie, W. Gepts et L. Desclin, *Ann. End.* 13, 1952, p. 864.

([4]) J. Cheymol, M. Delsol et M. Pazin, *C. R. Soc. Biol.* 146, 1952, p. 985.

([5]) *Endoc.*, 49, p. 284.

([6]) N. S. Halmi, *Proc. Soc. Exp. Biol. and Med.*, 80, 1952, p. 175.

enclin à les attribuer à une différence de sensibilité des deux méthodes; nous croyons cependant plutôt que les résultats divergents sont liés à l'action complexe de la cortisone sur le métabolisme de la thyroxine.

Animaux normaux.

	Sexe.	Dose quotidienne.	Durée du traitement.	Variation de la hauteur moyenne de l'épithélium par rapport aux témoins. P. (%).	I. (%).
1re expérience	♀	5 mg	6 jours	–	–
	♀	5	12 »	— 15	— 8
	♂	5	12 »	— 39	— 24
2e expérience	♀	2,5	10 »	Pas de différences histologiques	
3e expérience	♂	5	7 »	0	0
	♂	5	7 »	Pas de différences histologiques	
		+ 2	15 »		
4e expérience	♂	5	6 »	+ 4	— 22
	♂	5	12 »	— 3	0
5e expérience	♂	5	12 »	+ 7	— 2
	♀	5	12 »	— 2	+ 3

Animaux hypophysectomisés.

1	♀	2,5	4 »	Aspect identique à celui des glandes témoins
2	♀	5	5 »	

P = vésicules périphériques; I = vésicules centrales.

En analysant les variations de l'iode plasmatique chez le Rat, Bondy et coll. ([7]) ont montré que la cortisone exerce une double action : d'une part elle diminue la synthèse de la thyroxine, de l'autre elle ralentit sa vitesse d'utilisation c'est-à-dire sa destruction. On comprend dès lors qu'en raison de cette action antagoniste, la cortisone tout en agissant sur le métabolisme thyroxinique ne modifie pas obligatoirement la structure morphologique de la thyroïde.

RADIOBIOLOGIE. — *L'action des réducteurs sur le post-effet des rayons* X in vitro. Note (*) de M. **Jean Loiseleur**, Mlle **Liliane Catinot** et M. **Pierre Morenne**, présentée par M. Antoine Lacassagne.

L'évolution secondaire, présentée par les molécules à radical phénolique soumises aux rayons X, est diminuée ou presque supprimée par l'introduction de réducteurs dans la solution après son irradiation.

([7]) Ph. Bondy et M. A. Hagewood. *Proc., Soc. Exp. Biol and Med.*, 81, 1952, p. 328.

(*) Séance du 15 juillet 1953.

Dans une Note précédente (1), il a été possible de rapprocher les effets des rayons X *in vivo* et *in vitro*, puisque, dans les deux cas, ces effets restent latents et ne se manifestent que postérieurement à l'irradiation. Ce parallélisme nous a amenés à prévenir l'évolution secondaire de milieux chimiques définis, de la même façon que l'on tente de guérir les radiolésions d'un organisme vivant, mais ici avec le bénéfice d'une moins grande complexité.

Remarquons d'abord que, l'oxygène étant indispensable à l'efficacité de l'irradiation, la radio-transformation des molécules à radical phénolique expérimentées consiste nécessairement en une radio-oxydation, ce que confirme la présence de peroxydes dans le milieu irradié. Le problème est donc très simple et revient à stabiliser une solution de peroxydes.

L'expérience consiste à irradier d'abord les molécules (acide gallique, tannin, adrénaline, tyrosine) en solution dans du tampon, dans les conditions définies précédemment, puis d'y ajouter immédiatement après l'irradiation un réducteur dissous dans le même tampon. On mesure la densité optique au cours des heures consécutives. Les conditions expérimentales doivent être telles qu'un témoin non irradié et additionné du même réducteur reste stable pendant plusieurs jours.

On constate que certains réducteurs (2) parviennent à diminuer et même à bloquer presque complètement le post-effet, c'est-à-dire à « guérir » en quelque sorte la solution chimique, de l'évolution qu'elle allait subir après son irradiation. Ces réducteurs agissent dans les conditions suivantes :

1° Leur efficacité varie avec leur nature. Cette efficacité des agents de réduction est évaluée en comparant les densités optiques à celle d'un témoin irradié, puis abandonné seul sans traitement. Par exemple, pour l'acide gallique à 1 % et à pH 2, on constate, le 3e jour après l'irradiation, que le post-effet a été réduit de 38 % avec l'hypophosphite de sodium, de 47 % avec la thio-urée, de 79 % avec la cystéine et de 98 % avec l'acide ascorbique.

2° L'action du réducteur est indépendante de la dose de rayons X (l'expérience a été limitée à la dose de 750 000 r). Ce fait implique que, pour tout l'ensemble de molécules identiques présentes dans la solution au début de chaque expérience, la radio-oxydation est restée du même type, l'augmentation de la dose intéressant seulement le taux des peroxydes radio-formés et ne modifiant plus le degré d'oxydation de la molécule considérée. Les courbes I et II mettent ces faits en évidence.

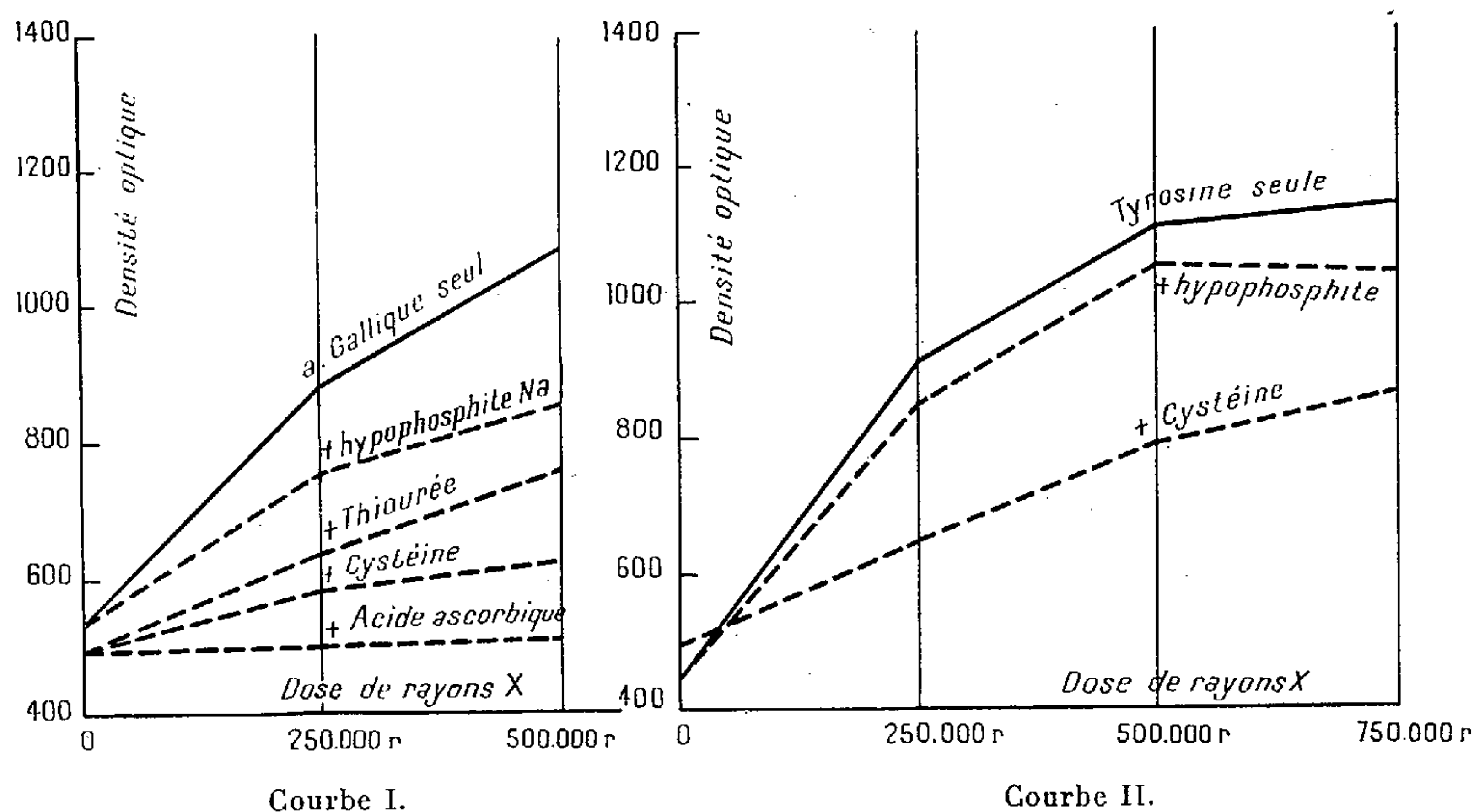
---

(1) J. Loiseleur et Mlle M. Sauvage, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 204.

(2) Le choix des réducteurs a été limité à ceux qui sont susceptibles d'être utilisés pour le traitement d'un organisme vivant.

3° L'action du réducteur dépend du pH : par exemple, pour la tyrosine, la cystéine est plus active à pH 6 qu'à pH 7,4, fait normal puisque l'action de ces réducteurs repose sur des équilibres d'oxydo-réduction.

4° Ces réducteurs agissent dans le même sens que leur concentration : pour l'acide gallique à 1 % et à pH 2, la cystéine est plus active pour C = 1 % que C = 0,5 %.



Courbe I. — Action des réducteurs sur le post-effet de l'acide gallique (1 % à pH 2), le 3e jour après l'irradiation.

Courbe II. — Action des réducteurs sur le post-effet de la tyrosine (S/3 à pH 7,4), le 2e jour après l'irradiation.

On peut encore remarquer que l'acide ascorbique, très actif contre le post-effet des molécules à radical phénolique, constitue aussi un inhibiteur de la mélanogenèse [3], ce qui confirmerait encore le parallélisme entre cette dernière et la radio-formation de pigments réalisée ici *in vitro*.

Dans le cas le plus favorable de ces expériences, la stabilisation du post-effet n'a pas pu être obtenue totalement, ce qui souligne la grande difficulté d'un traitement curatif pour un organisme radio-lésé [4].

---

(3) M. Polonovski et G. Schapira, *Pathologie chimique*, Paris, 1952, p. 716.

(4) La même technique *in vitro* peut également être utilisée pour l'étude du problème — beaucoup moins intéressant — de la protection préventive contre les effets des radiations.

RADIOBIOLOGIE. — *Incorporation du ^{32}P dans les nucléoprotéides et les acides nucléiques du foie, des testicules et de l'épithélioma atypique du Rat.* Note (*) de

Mme **Yvonne Khouvine**, MM. **Michel Mortreuil** et **Jean-François Duplan**,

présentée par M. Antoine Lacassagne.

L'étude de l'incorporation de ^{32}P dans les nucléoprotéides et les acides nucléiques de l'épithélioma atypique du Rat, montre que l'activité spécifique est toujours plus forte dans le tissu cancéreux que dans le tissu nécrosé ou les tissus normaux.

On sait déjà que ^{32}P est incorporé dans les acides nucléiques des tissus cancéreux, mais on ne sait rien de son incorporation dans les nucléoprotéides. Or, les acides sont toujours obtenus par extraction globale des tissus et se prêtent mal aux fractionnements. Il est plus facile de préparer plusieurs nucléoprotéides, surtout des ribonucléoprotéides (RNP), d'en séparer les acides et de mesurer, d'abord l'activité des nucléoprotéides, puis celle des acides nucléiques. On peut enfin extraire les acides des RNP insolubles dans CO_3NaH et ceux qui restent dans les tissus après toutes les extractions. Nous avons appliqué à l'étude de l'incorporation de ^{32}P les méthodes qui nous ont servi pour l'étude des désoxyribonucléoprotéides (DNP), des RNP et des acides nucléiques (ADN et ARN) de l'épithélioma atypique du Rat, souche de Guérin (1).

On greffe, sous la peau du flanc gauche, 10 rats mâles pesant 250 g. Après trois semaines on injecte sous la peau du flanc droit 0,5 cm^3 (0,6 mC) de $^{32}PO_4Na_2H$ neutralisé dans ClNa à 7 ‰. On décapite les rats 24 h après l'injection et on prélève les tumeurs, les métastases, les foies et les testicules. On sépare le tissu cancéreux du tissu nécrosé, on broie dans le Waring blendor ou le broyeur de Potter, et on fait deux extractions (I et II) avec FNa à 1 %, puis deux extractions avec ClNa à 10 %. On purifie les RNP par redissolutions successives dans CO_3NaH, et les DNP par redissolution dans ClNa. On mesure les radioactivités des solutions de RNP et celles de fibres de DNP en les faisant sécher dans des cupules d'aluminium après trois et quatre précipitations successives.

Les ARN sont extraits des RNP solubles et des RNP résiduels insolubles (surtout RNP I) et les ADN sont extraits des DNP. Enfin, on extrait les tissus résiduels qui contiennent surtout des ADN. En même temps que l'on mesure la teneur en ^{32}P, on dose le P et le N, ce qui permet de suivre les extractions et les purifications.

(*) Séance du 15 juillet 1953.

(1) *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 34, 1952, p. 305 et 35, 1953, p. 244.

Nous avons résumé dans le tableau ci-dessous les résultats de deux expériences, *a* et *b*, indiquant l'ordre des épuisements par CO_3NaH d'un même RNP. N'ayant obtenu que très peu de RNP et de DNP avec les métastases et les testicules, toutes les séparations n'ont pu être faites.

	Nombre de coups par minute par γ de P.									
	Cancéreux.		Nécrosé.		Métastases.		Foie.		Testicules.	
RNP I *a*	13,7	10,7	7,8	4,0	15,9	10,8	7,5	–	1,2	1,2
RNP I *b*	10,5	–	–	3,8	–	–	–	4,4	–	–
RNP II *a*	14,5	10,7	4,1	2,6	12,9	10,6	–	4,7	–	–
RNP II *b*	–	10,5	–	–	–	–	–	–	–	–
ARN I *a*	–	5,7	–	0,9	13,2	–	–	–	–	–
ARN I + II *a*	14,9	–	6,7	–	–	–	6,2	–	–	–
DNP I	16,1	12,2	7,6	4,5	15,6	7,2	19,6	4,5	0,9	1,0
DNP II	–	12,6	–	4,4	–	7,6	20,6	–	0,9	0,9
DNA I	13,5	5,9	2,4	–	–	–	4,8	–	0,9	–
DNA II	–	6,6	–	3,9	–	–	–	–	–	–
DNA résiduel	5,5	4,8	–	–	5,4	3,9	–	–	–	–

L'incorporation de ^{32}P est très faible dans les RNP et les DNP des testicules. Elle est plus faible dans le tissu nécrosé que dans le tissu cancéreux de l'épithélioma, et elle est à peu près la même pour les métastases et le tissu cancéreux. Enfin les RNP du foie ont une activité voisine de celle des RNP du tissu nécrosé alors que les DNP hépatiques ont une activité de l'ordre de celle des RNP cancéreux.

L'activité des ARN et des ADN est souvent plus faible que celle des nucléoprotéides correspondants. Il est probable que l'extraction des acides n'est pas toujours totale, ou qu'on laisse dans les liquides surnageants des acides plus actifs que ceux que l'on précipite : ainsi le ARN I + II du tissu cancéreux est encore un RNP, et son activité est restée la même qu'avant l'extraction par ClNa. Les ARN et RNP insolubles ont une activité plus forte que celles des ARN et des RNP solubles.

Il est donc préférable, pour étudier l'incorporation de ^{32}P, d'extraire d'abord les nucléoprotéides puis les acides, et il est indispensable d'opérer sur de nombreux rats.

Les valeurs obtenues pour l'incorporation de ^{32}P et l'étude de son renouvellement n'ont pas grande signification, si l'on ne prend pas soin de séparer le tissu cancéreux du tissu nécrosé qui a une activité beaucoup plus faible.

BACTÉRIOLOGIE. — *Sur le pouvoir bactéricide du Rose Bengale à l'égard du staphylocoque*. Note de MM. **Rémy Richou** et **Henry Richou**, présentée par M. Gaston Ramon.

Parmi les diverses substances chimiques employées : chloroforme, acide phénique, éther, etc., pour détruire la virulence des germes microbiens et des virus, le formol associé à la chaleur ménagée, selon la méthode préconisée par G. Ramon ([1]), s'est montré particulièrement actif et a été utilisé avec le succès que l'on sait pour la préparation d'anavaccins et d'anavirus qui sont actuellement couramment mis en œuvre pour la prévention de nombreuses maladies infectieuses de l'homme et des animaux. Ces dernières années, un certain nombre de vaccins ont été préparés en faisant agir sur les germes ou sur les virus le cristal violet; ils ont donné des résultats satisfaisants.

Au cours d'essais effectués récemment, nous avons recherché si d'autres substances chimiques pourraient jouer le même rôle que le formol et le cristal violet. C'est ainsi que nous avons étudié l'action du Rose Bengale sur la végétation du staphylocoque.

Des tubes contenant chacun 8 cm^3 de bouillon à base de digestion papaïnique de viande de cheval sont ensemencés avec 1/10 de centimètre cube d'une culture de staphylocoque de 24 h sur le même milieu. Des quantités variables : 1, 0,8, 0,6, 0,4, 0,3, 0,2, 0,15 cm^3, etc. d'une solution de Rose Bengale à 2 % sont ajoutées dans ces tubes, soit aussitôt après l'ensemencement, soit après 24 h de séjour à l'étuve à 37°. Après agitation, les tubes sont placés à l'étuve à 37°.

Pour apprécier le pouvoir bactéricide du Rose Bengale, on prélève, 24 h, 5 jours, 9 jours, 21 jours, etc. après son addition, deux gouttes (1/10 de centimètre cube) de chacun des mélanges qui sont ajoutées à des tubes renfermant 4 cm^3 de bouillon nutritif. Les tubes dans lesquels les staphylocoques ne se développent pas et qui, par conséquent, restent clairs, indiquent les mélanges dans lesquels le Rose Bengale a détruit le pouvoir de multiplication des staphylocoques.

De multiples essais, effectués dans ces conditions, nous ont conduits aux conclusions suivantes :

Le Rose Bengale est doué d'un certain pouvoir bactéricide à l'égard du staphylocoque. Ce pouvoir bactéricide était à peu près le même pour les quatre souches de staphylocoques utilisées : Staphylocoque Oxford-Staphylocoque isolé d'une mammite staphylococcique des bovidés-Staphy-

---

([1]) Voir à ce propos, G. Ramon, *Bull. Office Intern. Épizooties*, 33, 1950, p. 112; *Revue Path. Comparée et Hyg. Générale*, 50, 1950, p. 753, etc.

locoques d'origine humaine. Il était nettement plus marqué lorsque le Rose Bengale était ajouté aux cultures de 24 h que lorsqu'il était ajouté au moment de l'ensemencement comme si le fait d'ajouter le Rose Bengale aussitôt après l'ensemencement permettait au staphylocoque d'acquérir une certaine résistance.

Lorsque l'on éprouve les mélanges après 4 h et 8 h de contact, les résultats sont assez disparates. Au contraire, après 18 h et surtout 24 h de contact entre la culture et le Rose Bengale les résultats sont très nets.

Il semble particulièrement important de noter que l'action du Rose Bengale ne semble plus s'exercer après 24 h. En effet, les prélèvements effectués 24 h, 5 jours, 9 jours, 21 jours après l'addition du Rose Bengale donnent exactement les mêmes résultats.

Ces constatations conduisent à penser que le Rose Bengale pourrait être utilisé avec des chances de succès dans le traitement des diverses staphylococcies humaines et animales. Elles montrent également l'intérêt qu'il pourrait y avoir à mettre en œuvre le Rose Bengale et la chaleur ménagée pour transformer certains germes en anavaccins et peut-être surtout certains virus, tel celui de la vaccine par exemple, en anavirus. Le fait que son action ne semble plus s'exercer après 24 h fait espérer que le Rose Bengale permettra d'obtenir des virus atténués et des anavirus dont les propriétés demeureront aussi stables que possible.

Nous poursuivons nos essais sur la base de ces résultats.

La séance est levée à 15 h 50 m.

L. B.



ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 10 AOUT 1953.

PRÉSIDENCE DE M. GASTON JULIA.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS
DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

RADIOBIOLOGIE. — *Synthèses chimiques consécutives à l'action des rayons* X. Note (*) de MM. **Antoine Lacassagne** et **Jean Loiseleur.**

Les rayons X produisent un effet inverse sur les molécules irradiées, selon la masse de celles-ci : desmolyse des molécules complexes et de poids moléculaire élevé; condensation et synthèse des molécules simples et de faible poids moléculaire.

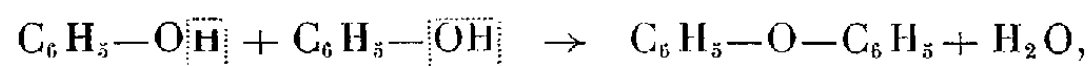
La formation de pigments, consécutive à l'irradiation de molécules à radical phénolique, a été précédemment exposée par l'un de nous ([1]). Elle conduit à envisager un nouveau mode d'action des rayons X. On connaît, en effet, l'action de desmolyse de ces rayonnements lorsqu'elle s'exerce sur une molécule de poids moléculaire élevé, ou sur un complexe de telles molécules, comme un gène par exemple. A l'inverse, c'est une action de condensation et de synthèse qui se constate sur les petites molécules irradiées.

1. Au cours de leur condensation en pigments, les molécules à radical phénolique irradiées passent par deux phases essentiellement différentes. Elles subissent d'abord une transformation individuelle en peroxydes; puis, ces peroxydes élémentaires réagissent pour aboutir à un produit de condensation. Cette seconde phase débutant au cours même de la première, on s'explique qu'un traitement « curatif » de la radioréaction, par des réducteurs introduits postérieurement à l'irradiation, ne donne jamais qu'un résultat partiel. Contrairement à la première phase, celle de condensation moléculaire est sensible à l'action de certains catalyseurs (chaleur, lumière, ultraviolet, traces de Cu).

(*) Séance du 27 juillet 1953.

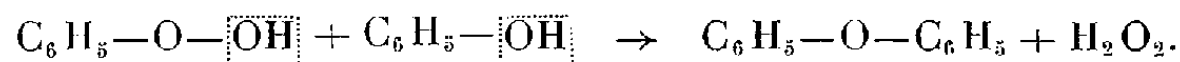
([1]) J. Loiseleur et M. Sauvage, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 204.

Il est à remarquer qu'une telle réaction des peroxydes est satisfaisante au point de vue de l'énergie d'activation ([2]). Tandis que la condensation spontanée en milieu aqueux de deux molécules, d'un phénol par exemple, est impossible :



$$C_6H_5{-}OH + C_6H_5{-}OH \rightarrow C_6H_5{-}O{-}C_6H_5 + H_2O,$$

la réaction devient possible grâce à l'instabilité du peroxyde ([3]) produit par l'irradiation



$$C_6H_5{-}O{-}OH + C_6H_5{-}OH \rightarrow C_6H_5{-}O{-}C_6H_5 + H_2O_2.$$

Les deux réactions ne diffèrent que par la production d'eau oxygénée au lieu d'eau ([3]). Il est évident que la seconde phase est étroitement conditionnée par la formation préalable du peroxyde sous l'action des rayons X, lesquels confèrent à la molécule une sorte de stimulus de synthèse.

2. Ces faits font ressortir la différence fondamentale qui distingue les résultats obtenus par l'irradiation de molécules de complexités très inégales. Quand, postérieurement à son irradiation, une molécule d'acide désoxyribonucléique présente une chute de viscosité, on peut admettre que le peroxyde, initialement et nécessairement formé à la périphérie de la molécule (1re phase), a induit, dans sa propre molécule, une oxydation progressive entraînant une dislocation et la chute de la viscosité (2e phase); de même dans le cas de la trypsine cristallisée. Au contraire, la radio-oxydation de molécules phénoliques élémentaires aura pour conséquence la formation d'un complexe moléculaire.

3. Pour établir le schéma général de l'action des rayons X en *milieu aqueux*, il semble qu'il suffise de distinguer, dans tous les cas, les deux phases sus-indiquées : 1° la radio-oxydation primaire, phénomène constant puisque l'oxygène se trouve toujours présent dans le milieu irradié (sauf conditions expérimentales spéciales); 2° l'utilisation de ce radical peroxyde primaire, qui peut s'effectuer de deux façons différentes : *a. action de synthèse*, si la molécule irradiée est simple, car le radical peroxyde est sans action possible sur la propre molécule qui le supporte ([4]), et doit nécessairement réagir avec une autre molécule; *b. action de desmolyse* si la molécule

---

([2]) Cette remarque nous a été suggérée par M. Magat.

([3]) Remarquons, incidemment, que de l'eau oxygénée est présente dans toutes les cellules. On peut imaginer une synthèse directe de la chaîne polypeptidique par intervention de peroxydes sur les acides aminés.

([4]) Cette molécule vient en effet d'être radio-oxydée au maximum, comme on l'a expliqué dans la Note précédente (J. LOISELEUR, Mlle L. CATINOT et P. MORENNE, *Comptes rendus*, **237**, 1953, p. 410).

est complexe [5], car le radical peroxyde peut agir sur la propre molécule à laquelle il appartient. La radio-oxydation peut donc entraîner des effets tout à fait opposés, dans le cas d'une molécule simple de faible poids moléculaire, et dans celui d'une molécule complexe de poids moléculaire élevé.

4. Les périodes de « latence », constatées *in vitro* comme *in vivo*, avant que ne se manifestent les effets d'une irradiation, apparaissent désormais comme correspondant simplement au temps nécessaire à l'action du radio-peroxyde primaire sous forme, soit de desmolyse, soit de condensation moléculaire et de synthèses. On peut se demander si l'activité synthétique des rayons X n'interviendrait pas dans la pathogénie des radio-cancers.

5. Ce mode d'action des rayons X peut être légitimement rapproché des expériences d'un ordre tout à fait différent, effectuées *en milieu organique*, et dans lesquelles l'irradiation entraîne également un effet constructeur quand elle porte, et seulement dans ce cas, sur des molécules simples. Magat et ses collaborateurs ont montré que l'irradiation des *monomères* vinyliques entraîne leur polymérisation [6]. Cet effet résulte de l'ouverture de la double liaison; il est obtenu en l'absence d'oxygène, et n'entraîne la formation ni d'eau, ni d'autres sous-produits.

En revanche, si l'on irradie le *polymère* vinylique — et cette fois la présence d'oxygène est indispensable — les rayons X exercent une action de desmolyse, mise en évidence par la chute de la viscosité.

6. Il apparaît donc que les radiations X réalisent très simplement des synthèses difficiles de la chimie organique. C'est ainsi que le mélange de diméthylparaphénylènediamine ($C = M/50$) et de H_2S ($C = M/100$), en solution dans HCl N/10 et en présence de SO_4Cu (250 γ/cm^3), se transforme, après administration de 100 000 r sous barbotage d'oxygène et chauffage à 100° pendant 15 mn, en une magnifique solution bleu très foncé de bleu de méthylène [7], tandis qu'un témoin chauffé dans les mêmes conditions, mais non irradié, reste incolore. Si l'on augmente jusqu'à 750 000 r la dose administrée au mélange précédent, on réalise la synthèse du violet de Lauth, consécutivement à la déméthylation par excès de radio-oxydation.

---

(5) Ce degré de complexité doit répondre à la seule condition que le radical peroxyde rencontre, sur la molécule qui le porte, un groupe susceptible d'être oxydé, et situé à un écart maximum de 5 Å. (J. LOISELEUR, *Ann. Inst. Pasteur*, 84, 1953, p. 1001).

(6) M. MAGAT, A. CHAPIRO, Y. LANDLER et CH. SOUIN, *Rev. trav. chim. Pays-Bas*, 68, 1949, p. 1037; A. CHAPIRO, *J. de Chim. Phys.*, 47, 1750, p. 747 et 704.

(7) Cette réaction pourrait servir en dosimétrie des rayons X.

CORRESPONDANCE.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

Union géodésique et géophysique internationale, 2e année, n° 3, 1953. *Bulletin d'information de l'U. G. G. I.*, publié par le Secrétaire général Georges Laclavère.

ALGÈBRE. — *Contributions à la théorie des quasi-groupes : quasi-groupes obéissant à la « loi des keys » ou automorphes par certains groupes de permutations de leur support.* Note (*) de M. **Albert Sade**, présentée par M. René Garnier.

I. Soit un quasi-groupe dont la loi de composition satisfait à l'axiome $(xy)y = x$ (que M. Mituhisa Takasaki appelle (1) la « loi des keys »). Alors, on a la

Proposition 1. — Q *étant un quasi-groupe satisfaisant à la loi des keys, toute autotopie* (2) *de la forme* $(\varphi, \psi, \varphi^{-1})$ *préserve cet axiome* (autrement dit, transforme Q en un quasi-groupe, qui satisfait encore à cet axiome). *Une torsion* (2) χ *de* Q *préserve la loi des keys si, et seulement si l'on a, pour tous* a, $x \in Q$, $ax = \chi.[(\chi.a)x]$ *et, dans ce cas,* χ *est une permutation régulière de* Q (c'est-à-dire, se décompose en cycles, finis ou infinis, d'une même longueur). *Et toute autotopie préservant la loi des keys est produit des autotopies de ces deux types.*

Considérons un groupe abélien $\mathfrak{A}$, (dont la loi de composition sera écrite additivement) a étant un élément fixé quelconque de $\mathfrak{A}$, l'image de $\mathfrak{A}$ par la torsion $\chi = \{x \to a - x\}$, autrement dit, le quasi-groupe dont la loi de composition est : $xy = a - x - y$, sera dit un *quasi-groupe anti-abélien* associé à $\mathfrak{A}$, et tout quasi-groupe isomorphe à un quasi-groupe de cette forme sera dit *anti-abélien*. Il sera dit *anti-cyclique* si le groupe correspondant, $\mathfrak{A}$, est cyclique. Un quasi-groupe anti-abélien satisfait, évidemment, à la loi des « keys bilatère » : $(xy)y = y(yx) = x$.

Proposition 2. — *Un quasi-groupe, obéissant à la loi des keys, obéit à la loi des keys bilatère si et seulement s'il est commutatif.* Q *étant un tel quasi-groupe, une autotopie de* Q *préserve la loi des keys bilatère si, et seulement si elle est le produit d'une autotopie de la forme :* $(\varphi, \varphi, \varphi^{-1})$ *et d'une torsion satisfaisant aux condi-*

(*) Séance du 3 août 1953.

(1) *Tôhoku Math. Journ.*, **49**, 1943, p. 145-207.

(2) *Comptes rendus*, **237**, 1953, p. 372.

tions de la proposition précédente. Une telle torsion χ *a, dans le cas présent, la propriété suivante :* D *étant la relation d'équivalence dans* Q *que l'on obtient en rangeant dans une même classe tous les éléments qui entrent dans un même cycle de* χ, D *est un diviseur de* Q; *et si* X, Y, Z *sont trois classes* (Mod. D) *telles que* $XY = Z$, *si* $x \in X$, $y \in Y$, *et si* φ, ψ, ε *sont respectivement les permutations* $t \to ty$, $t \to xt$ *et la permutation identique de* Q, *alors,* Z *est un sous quasi-groupe anticyclique de l'image de* Q *par l'autotopie* $(\varphi^{-1}, \psi^{-1}, \varepsilon)$.

Un quasi-groupe sera appelé *semi-groupe singulier* s'il obéit à la loi associative $(xy)z = x(yz)$ sauf quand, parmi les x, y, z il y en a deux d'égaux ou lorsque un de ces trois éléments est égal au produit des deux autres. Un quasi-groupe est dit *idempotent* si chacun de ses éléments l'est.

PROPOSITION 3. — *Soit* Q *un quasi-groupe idempotent, satisfaisant à la loi des keys bilatères et tel que, pour tous* a, b, c, d *distincts deux à deux,* $ab = cd$ *implique* $ad = cb$. *Alors,* Q *est un semi-groupe singulier et, pour tout* $s \in Q$, *les sous-ensembles* $\{a, sa\}$, (*où* $a \in Q$) *de* Q *en forment une partition, qui en est un diviseur quasi normal propre, dont la classe singulière est* $\{s\}$; *le quotient* (*singulier*) *de* Q *par ce diviseur satisfait aux mêmes conditions que* Q. *Si* Q *est d'ordre fini, cet ordre est toujours de la forme* $2^m - 1$, *et, pour tout* m, *il existe de tels semi-groupes singuliers de cet ordre.*

Inversement, les quasi-groupes satisfaisant aux conditions précédentes peuvent se caractériser comme semi-groupes singuliers-idempotents satisfaisant à la loi des keys bilatères, ou encore comme quasi-groupes idempotents, possédant un diviseur quasi normal dont la classe singulière a un seul élément et dont les classes régulières ont deux éléments, le quotient par ce diviseur satisfaisant aux mêmes conditions. Ceci permet de construire tous les quasi-groupes de cette forme.

II. — Soit R_n l'anneau des restes des entiers rationnels (mod. n). Le groupe des transformations de la forme : $x \to ax + b$ de cet anneau, où b est un élément arbitraire de R_n et où a est un élément de R_n, premier à n, arbitraire, s'appelle son *groupe linéaire*, et le sous-groupe de ce groupe, formé par les transformations : $x \to x + b$ ($b \in R_n$) s'appelle le *groupe des translations de* R_n. Supposons que sur R_n, en plus de l'addition et de la multiplication (notées comme d'habitude), soit donnée encore une troisième loi de composition, notée $a \times b$.

PROPOSITION 4. — *Pour que la loi de composition* $a \times b$ *soit invariante par le groupe des translations de* R_n, *il faut et il suffit qu'elle soit de la forme :* $a \times b = f(a - b) + b$, *où* $f(x)$ *est une fonction définie sur* R_n *et à valeurs sur* R_n; R_n *est un quasi-groupe par rapport à une loi de composition de cette forme si, et seulement si* $x \to f(x)$ *et* $x \to f(x) - x$ *sont toutes les deux permutations de* R_n.

PROPOSITION 5. — *Pour que la loi de composition* $a \times b$ *soit invariante par rapport au groupe linéaire de* R_n, *il faut et il suffit qu'en plus,* $f(x)$ *soit de*

la forme $\varphi(d)x$, où d est le p. g. c. d. des x et n et où $\varphi(d)$ est une fonction définie sur l'ensemble des diviseurs (positifs) de n et à valeurs dans R_n, telle que $\varphi(d)$ et $\varphi(d) - 1$ soient toujours premiers avec n.

Les démonstrations des résultats énoncés dans cette Note et dans la Note précédente ([2]) seront données ailleurs.

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *L'écoulement de l'air à grande vitesse dans un tuyau cylindrique.* Note (*) de MM. **Lucien Santon** et **Roger Depassel**, transmise par M. Joseph Pérès.

Nous avons décrit, dans une Note précédente ([1]) le dispositif expérimental que nous avons employé et donné les profils de vitesses obtenus. Nous donnons ici les résultats généraux et leur comparaison avec les théories existantes.

La température d'arrêt, donnée par un couple ventilé, est très légèrement inférieure à la température au point amont de vitesse nulle, l'écart augmente progressivement pendant le développement de la couche limite, se fixe à 1,5° dès que le régime est établi et conserve cette valeur pendant toute la longueur du tube, sauf au voisinage de la sortie où il atteint 3°.

L'indication de la prise statique est constante selon un diamètre, lorsque le gradient de vitesse suivant l'axe est faible; il n'en est plus de même lorsque ce gradient s'élève. Lorsqu'on passe de l'axe à la paroi elle diminue de 1 % à 1 m de la sortie et de 6 % au voisinage de l'extrémité.

La pression d'arrêt a montré des fluctuations incessantes dans toute la zone où l'écoulement est turbulent et on a noté les valeurs moyennes. Par contre, cette pression n'a pas été influencée par le diamètre de la tige support et nous n'avons pas eu recours à l'extrapolation employée pour la pression statique et décrite dans la Note précédente.

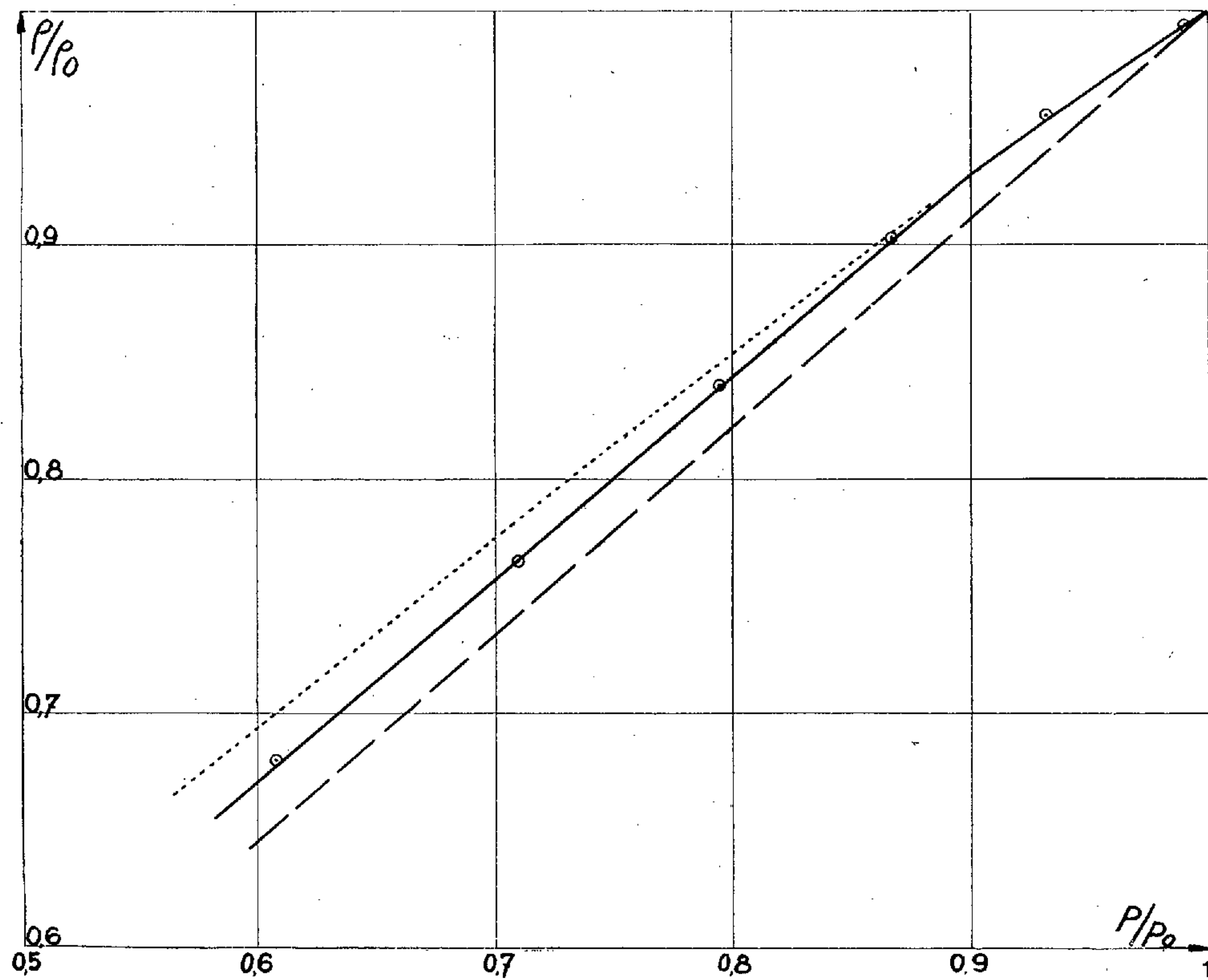
Le coefficient de frottement est, en moyenne, de l'ordre de grandeur de celui donné par la loi de Karman. Il semble, toutefois, que son évolution ne soit pas régulière et qu'après la zone de développement de la couche limite où il diminue régulièrement, il faille distinguer la zone centrale et enfin la zone de sortie où l'accélération augmente et où le coefficient de frottement baisse nettement.

Nous avons comparé les résultats de nos mesures d'abord à ceux donnés par l'application d'une théorie donnée par Hawthorne dans laquelle on admet que l'écoulement se fait par tranches. Bien que cette théorie néglige le développement de la couche limite elle donne, avec une approximation de 3 % les valeurs moyennes des différentes grandeurs dans chaque section.

(*) Séance du 3 août 1953.

([1]) *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 376.

Une théorie plus complète due à Young et Winterbottom tient compte du développement de la couche limite et, jusqu'au point de régime établi, elle rend bien compte de nos mesures. Par contre, en régime établi, cette théorie admet qu'il y a un profil de vitesse constant le long du tuyau, cette hypothèse ayant été infirmée par nos mesures il est normal qu'il y ait un écart entre le résultat des calculs et nos mesures.



Relations théoriques entre masse spécifique et pression statique et résultats expérimentaux.

Nous avons pu établir, théoriquement, une relation entre : ρ/ρ_0 rapport de la masse spécifique dans une section à la masse spécifique dans la section d'entrée, et p/p_0, rapports des pressions statiques dans les mêmes conditions, qui rend compte très exactement des mesures faites sur l'axe du tuyau. Nous admettons la relation isentropique sur l'axe jusqu'au point de régime établi; à partir de ce point, nous admettons que, dans un cylindre de rayon assez faible entourant l'axe, le profil de vitesse est assez plat pour qu'on puisse admettre l'hypothèse d'un écoulement par tranche, en prenant comme conditions initiales non plus les conditions à l'entrée, mais les conditions sur l'axe au point de régime établi. Sur la figure ci-dessus on a représenté, en traits pleins, le résultat de ce calcul, la relation isen-

tropique a été représentée en pointillés au delà du point de régime établi et l'écoulement par tranches, calculé à partir des conditions d'entrée, est représenté en tirets. On voit que les points expérimentaux se placent très régulièrement sur la courbe en traits pleins.

La description de l'installation, le détail des calculs, l'interprétation et le dépouillement des mesures seront publiés dans la collection des Publications Scientifiques du Ministère de l'Air.

RELATIVITÉ. — *Théorème de régularité dans la dernière théorie d'Einstein.* Note (*) de M. **Marcel Lenoir**, transmise par M. Joseph Pérès.

A. Lichnerowicz a démontré ([1]) que : « Tout espace-temps stationnaire extérieur régulier partout est euclidien ». On se propose d'étudier si ce théorème peut se généraliser dans la théorie unitaire d'Einstein ([2]). (On suppose le ds^2 statique et orthogonal.)

La connexion est définie par les équations :

$$(1)\qquad 0 = g_{4i,4} = g_{44}\Gamma^4_{4i} + g_{si}\Gamma^s_{44},$$

$$(2)\qquad 0 = g_{i4,4} = g_{is}\Gamma^s_{44} + g_{44}\Gamma^4_{i4},$$

$$(3)\qquad 0 = g_{44,4} = 2g_{44}\Gamma^4_{44}$$

$$(4)\qquad 0 = g_{j4,l} = g_{js}\Gamma^s_{l4} + g_{44}\Gamma^4_{jl},$$

$$(5)\qquad 0 = g_{4j,l} = g_{44}\Gamma^4_{lj} + g_{sj}\Gamma^s_{4l},$$

$$(6)\qquad g_{44,i} = g_{44}\Gamma^4_{i4} + g_{44}\Gamma^4_{4i},$$

$$(7)\qquad 0 = g_{ij,4} = g_{is}\Gamma^s_{4j} + g_{sj}\Gamma^s_{i4} \qquad (i, j, s, l = 1, 2, 3).$$

On obtient facilement dans les équations (3), (6), (1), (2) :

$$\Gamma^4_{44} = 0, \qquad \Gamma^4_{\underline{i4}} = \frac{1}{2g_{44}} g_{44,i},$$

$$\Gamma^l_{44} = -\frac{1}{2} g_{44,i}\, g^{\underline{li}}, \qquad \Gamma^4_{\underset{\vee}{4i}} = \frac{1}{2g_{44}} g_{44,j}\, g^{\underline{sj}} g_{\underset{\vee}{si}}.$$

En portant dans (7) les valeurs de Γ^s_{l4} et de Γ^s_{4l} tirées de (4) et (5),

$$0 = g_{is}g^{sl}\Gamma^4_{jl} + g_{sj}g^{ls}\Gamma^4_{li}.$$

Si le déterminant des coefficients des Γ^4_{jl} n'est pas nul, on obtient

$$\Gamma^4_{jl} = 0, \qquad \Gamma^i_{l4} = 0, \qquad \Gamma^i_{4l} = 0.$$

Les relations précédentes donnent, en désignant par $\overline{\Delta}_2 f$, le second paramètre

(*) Séance du 20 juillet 1953.

([1]) *Problèmes globaux en mécanique relativiste*, Paris, 1939, p. 42.

([2]) *Théorie de la gravitation généralisée*, Paris, 1951.

différentiel de f relatif aux sections d'espace :

$$R_{44} = -\frac{1}{2}(g_{44,j}\,g^{\underline{ji}})_{,i} - \frac{1}{2}g_{44,i}\,g^{\underline{il}}\Gamma^{j}_{\underline{lj}} + \frac{1}{4g_{44}}g^{\underline{li}}g_{44,i}\,g_{44,l},$$

$$R_{44} \doteq -\sqrt{g_{44}}\,\nabla_i[g^{\underset{+}{ij}}(\sqrt{g_{44}})_{,j}] = -\sqrt{g_{44}}\,\overline{\Delta}_2\sqrt{g_{44}}.$$

Le raisonnement fait par Lichnerowicz ([1]), moyennant des hypothèses précises sur les sections d'espace, montre que g_{44} est constant. Les $\Gamma^{\alpha}_{\beta\delta}$ qui contiennent au moins un indice égal à 4 sont nuls.

1. *Cas du « système faible »*. — Papapetrou a démontré ([3]) que, dans l'hypothèse d'un espace-temps statique à symétrie sphérique, on a

$$g_{ij} = \begin{vmatrix} -\alpha & 0 & 0 & \omega \\ 0 & -\beta & h\sin\theta & 0 \\ 0 & -h\sin\theta & -\beta\sin^2\theta & 0 \\ -\omega & 0 & 0 & \gamma \end{vmatrix}.$$

Le ds^2 sera orthogonal si ω est nul, c'est-à-dire dans le cas électrique. On a en outre

$$R_{\underset{\vee}{23},1} = 0, \qquad R_{\underset{\vee}{23}} = c\sin\theta \neq 0 \qquad (c = \text{const.}).$$

L'espace-temps n'est donc pas euclidien et le théorème ne s'applique pas au système faible.

2. *Cas du « système fort »*. — En isolant dans R_{il} les $\Gamma^{\alpha}_{\beta\delta}$ qui contiennent au moins un indice égal à 4 et en désignant par $\overline{R}_{il}$ la partie hermitienne du tenseur de Ricci relatif aux sections d'espace, *on trouve*

$$0 = R_{il} = \overline{R}_{il} \qquad (i,\ l = 1,\ 2,\ 3).$$

La même méthode montre que la partie anti-hermitienne de ce tenseur est nulle. On ne peut affirmer que le tenseur de Riemann est nul car ses composantes ne vérifient plus les relations de symétrie classiques. La solution donnée par Bonnor ([4]) permet de montrer que R^{2}_{113}, par exemple, n'est pas nul. Le théorème ne s'étend donc pas totalement au système fort.

PHYSIQUE MATHÉMATIQUE. — *Sur les rapports entre les concepts de machine de multipole et de structure algébrique* ([1]). Note de M. **Jacques Riguet**, présentée par M. Louis de Broglie.

1. Une structure de *machine d'Ashby* (ou plus brièvement A machine ou A sys-

([3]) *Proc. Roy. Irish. Acad.*, A 51, 1947, p. 163.
([4]) *Proc. Roy. Soc.*, A. G. B., 1951, p. 209.

([1]) L'Ouvrage du Dr Ashby *Design for a brain*. Chapmann et Hall, London, 1952, sera désigné dans les références ci-dessous par (D. f. B.).

tème) est constituée par la donnée : 1° de n ensembles $E_1, \ldots, E_n$ (E_i étant appelé le champ de la $i^{ième}$ variable); 2° d'une relation $\Sigma \subset E \times E$ quasi fonctionnelle métacyclique à droite (c'est-à-dire telle que $\Sigma\overset{-1}{\Sigma} \subset \Delta$ et $pr_2\Sigma \subset pr_1\Sigma$ ou ce qui est équivalent $\Sigma\overset{-1}{\Sigma} \subset \overset{-1}{\Sigma}\Sigma \cap \Delta$) sur l'ensemble $E = E_1 \times \ldots \times E_n$ (appelé espace des phases). On dit alors que $pr_1\Sigma$ en tant que sous-ensemble de E est l'*ensemble des états du système* et en tant que relation n-aire la *relation caractéristique du système* [2].

On appellera *trajectoire* toute relation biunivoque $T \subset \Sigma$. Si $x \in E_{\Sigma \cap \Delta}$, on dit que x est un *état stable* (ou un état de repos), si $\Sigma(X) \subset X$ on dit que X est une *région stable* [3]. Si $\Sigma \subset \Delta$ on dit que la machine est en équilibre indifférent [4]. Si G est un ensemble donné on appellera *grandeur du système* toute application u de $pr_1\Sigma$ dans G. Si $x \in pr_1\Sigma$, $u(x)$ sera appelé *mesure de la grandeur* u quand le système est dans l'état x. u sera dit *intégrale première* lorsque, quel que soit $x \in pr_1\Sigma$, $u\Sigma(x) = u(x)$.

Proposition. — *La notion de structure de* A *machine est équivalente à la notion de structure algébrique* [5] *déterminée par la donnée de n lois internes* $f_1, \ldots, f_n$. — En effet, on peut, sans rien perdre en généralité [6] supposer que $E_1 = \ldots = E_n = F$. Alors si $(x_1, \ldots, x_n) \in E$ on peut poser $\Sigma(x_1, \ldots, x_n) = (f_1(x_1, \ldots, x_n), \ldots, f_n(x_1, \ldots, x_n))$ et l'on voit que Σ détermine $f_1, \ldots, f_n$ et réciproquement.

2. Posons $\Pi_i\Sigma f(x_1, \ldots, x_n) = f_i(x_1, \ldots, x_n)$ ce qui définit le projecteur Π_i. Les équivalences $R_i = \overset{-1}{\Pi_i}\Pi_i$ forment un système de directions de plans [7]. On définit la relation binaire $D \subset K \times K$ [8] de *dépendance immédiate* de la manière suivante : on dit que $(i, j) \in D$ ou que x_j dépend immédiatement de x_i lorsque $\widehat{R_i} \not\subset \overset{-1}{\Sigma} R_j \Sigma$. La relation de dépendance ultime [9] sera par définition la fermeture transitive $\overline{D}$ de D.

On dira qu'un système est à effet rétroactif lorsque D n'est pas acyclique. On

---

(2) C'est en effet l'analogue relationnel de la surface caractéristique relative à un système physique.

(3) *Cf.* D. f. B., 4/9, p. 48.

(4) La distinction entre « combinatorial circuits » et « sequential circuits » dans Keister, Washburn, Ritchie *Design of switching circuits*, Van Nostrand 1951, correspond au fait que les premiers sont des A machines en équilibre indifférent alors que pour les seconds Σ n'est pas inclus dans Δ.

(5) Au sens de Garett Birkhoff (*Proc. Cambridge phil. soc.*, **31**, 1935, p. 433-454).

(6) Car si les E_i ne sont pas identiques on considère leur ensemble somme F au sens de Bourbaki, *Th. des ensembles* (fasc. de résultats).

(7) *Cf.* J. Riguet, *Comptes rendus*, **236**, 1953, p. 2369.

(8) On pose $K = [1, n]$ et le signe $\wedge$ a le sens défini dans la note citée en (7). On comparera avec la définition de D. f. B., p. 50.

(9) D. f. B. 14/6, p. 258.

définit la relation binaire $I \subset K \times K$ d'*indépendance* de la manière suivante : on dit que $(i, j) \in I$, ou que x_j est indépendant de x_i, lorsque $\bigcup_{m \in N^*} \overset{m}{\Sigma} \widehat{R}_i \overset{-m}{\Sigma} \subset R_j$.

PROPOSITION. — $D \subset I' \subset \overline{D}$.

On dira que x_k est un *paramètre* si $\Pi_k \Sigma = \Pi_k$. En considérant les paramètres comme variables d'entrée et les autres variables comme variables de sortie on arrive à la notion de *multipole*.

3. Si Σ_1 et Σ_2 définissent deux A machines, leur produit tensoriel $\Sigma_1 \otimes \Sigma_2$, [10], [11], est encore une A machine. Si Σ est une machine et si

$$\Sigma(x_1, \ldots, x_n) = (f_1(x_1, \ldots, x_n), \ldots, f_n(x_1, \ldots, x_n))$$

et si dans cette machine x_j est un paramètre on dira que la machine U définie par

$$\begin{aligned} &U(x_1, \ldots, x_{j-1}, x_{j+1}, \ldots, x_n) \\ &= (f_1(x_1, \ldots, f_i(x_1, \ldots, x_n), x_{j+1}, \ldots, x_n), \ldots, f_n(x_1, \ldots, f_i(x_1, \ldots, x_n), \ldots, x_n)) \end{aligned}$$

est obtenue à partir de la machine Σ en reliant la variable x_i au paramètre x_j. Étant donné une trajectoire Σ ayant un élément initial $(x_1^0, \ldots, x_n^0)$ les *équations du mouvement* sur cette trajectoire consistent en l'ensemble des équations aux différences finies exprimant les variables à l'instant t en fonction de $(x_1^0, \ldots, x_n^0)$. Dans le cas d'une A machine constituée par un réseau d'interrupteurs électromagnétiques ou électroniques F est l'algèbre de Boole libre engendrée par les symboles correspondant aux interrupteurs indépendants. On montre alors que dans ce cas la résolution des équations du mouvement revient à un calcul de matrices à éléments dans une algèbre de Boole, calcul qui est en tout point semblable à celui des relations binaires [12]. Dans une prochaine Note nous préciserons le rapport entre la théorie des machines et la théorie des fonctions récursives.

PHYSIQUE MATHÉMATIQUE. — *Sur une définition générale de la bande passante.* Note de M. **Serge Colombo**, présentée par M. Louis de Broglie.

Le but de la présente Note est d'envisager les conséquences de certaines approximations suggérées par diverses considérations d'ordre physique sur le formalisme mathématique relatif à la détermination de la réponse transitoire d'un système; donc, à la détermination des distorsions subies par les signaux lors de la traversée d'un canal de transmission.

---

[10] On remarquera que l'on peut avoir $I \cap \overline{D} \neq \emptyset$. Par exemple si F est l'algèbre de Boole libre engendrée par trois éléments x_1, x_2, x_3 et si $\Sigma(x_1, x_2, x_3) = (x_1 x_3, 0, x_1', x_2)$.

[11] Pour la définition et les propriétés du produit tensoriel de relations binaires *cf.* : J. Riguet, *Fondements de la théorie des relations binaires* (*Thèse*, Paris, 1951).

[12] *Voir* notre livre : *Théorie des réseaux d'interrupteurs*, à paraître chez Gauthier-Villars.

On suppose le système assimilable à un quadripole *linéaire* et *passif*; le signal émis est une différence de potentiel appliquée aux bornes d'entrée, le signal reçu à une d. d. p. recueillie aux bornes de sortie branchées sur une impédance connue. La solution du cas général se ramène à celle relative au cas particulier où le signal émis est l'échelon unité $\Upsilon(t)$, grâce à la formule de Vaschy. Dans ce cas particulier, le signal reçu est donné par l'intégrale de Bromwich-Wagner

$$s(t) = \frac{1}{2\pi i}\int_{\mathrm{Br}} \frac{e^{tp}}{p\mathrm{Z}(p)}\,dp, \tag{1}$$

$1/\mathrm{Z}(p)$ désignant le facteur de réponse isomorphe du système quadripole-impédance de sortie, qu'on supposera exprimé compte tenu des pertes par effet Joule; *dans ces conditions*, l'axe imaginaire peut être pris pour contour d'intégration pour calculer la réponse à l'impulsion unité $\delta(t)$,

$$s'(t) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{i\omega t}}{\mathrm{Z}(i\omega)}\,d\omega. \tag{1'}$$

Soit un système de transmission *fictif* qui aurait pour facteur de transfert isochrone l'expression

$$\frac{1}{\mathrm{Z}(i\omega)}[\Upsilon(\omega+\Omega_0) - \Upsilon(\omega-\Omega_0)]; \tag{2}$$

sa réponse à $\delta(t)$ sera

$$s'_1(t) = \frac{1}{\pi}\int_{-\infty}^{\infty} s'(\xi)\,\frac{\sin\Omega_0(t-\xi)}{t-\xi}\,d\xi \tag{3}$$

c'est-à-dire une réponse identique à celle que fournirait notre système si on le soumettait au signal à spectre borné du type Ville-Oswald [1].

Adoptons pour définition du *temps d'établissement* du signal reçu celle donnée par Kupfmuller à partir de la projection sur l'axe des temps d'un segment de la tangente à $s(t)$ au point d'inflexion [2]. En substituant au système primitif le système fictif défini par (2) on reçoit un nouveau signal $s_1(t)$ qui, évidemment, différera d'autant moins de $s(t)$ que Ω_0 est plus grand. D'après une propriété des intégrales réciproques de Fourier, la réponse $s_1(t)$ ne différera qu'assez peu, pour t petit (de l'ordre de π/Ω_0) de celle de tout autre quadripole fictif ayant même bande passante. Par contre, les valeurs du facteur de réponse $1/\mathrm{Z}(i\omega)$ correspondant à $|\omega| < \Omega_0$ influeront sur la forme du signal pour les autres valeurs de t. Il en résulte que si Ω_0 est choisi supérieur à une certaine limite, $s_1(t)$ ne différera de $s(t)$ qu'entre l'instant $t = 0$ et le début effectif du signal reçu, ou encore (pour employer un terme familier depuis les travaux de M. L. Brillouin) ces

---

(1) *La Cybernétique* (Réunion d'études et mises au point tenues sous la présidence de M. Louis de Broglie) Editions de la Revue d'Optique, 1950, p. 108.

(2) *Loc. cit.*, p. 199.

deux fonctions ne différeront sensiblement qu'au cours des « précurseurs ». Ainsi, le temps d'établissement τ relatif à $s(t)$ pourra être très voisin de celui τ_1 relatif à $s_1(t)$ (par sa valeur absolue, mais pas nécessairement par l'époque à laquelle il a lieu).

L'approximation suggérée nous conduit à modifier la forme des précurseurs sans altérer l'allure générale du signal reçu. Elle s'explique par le fait que certains éléments constituant les mailles du quadripole (si on suppose celui-ci formé de réseaux de Kirchhoff) ne sont plus des constantes, mais des fonctions de ω aux très hautes fréquences : la recherche d'une très grande précision dans la détermination des précurseurs devient illusoire ([3]).

On peut donc conclure qu'une définition de la bande passante ne sera acceptable que s'il lui correspond, après substitution de s_1 à s, un temps d'établissement τ_1 voisin de τ; cette quantité est calculée à partir de (1), quelque procédé graphique ou mécanique fournissant ensuite le produit de composition (3) et par conséquent τ_1. On notera que cette façon de procéder est basée sur les mêmes principes que l'étude des distorsions par la méthode de M. Ville ([4]).

Mais le véritable problème ne consiste pas à vérifier l'égalité approchée de τ et τ_1 ; dans une Note qui fait suite à celle-ci, nous envisageons un mode de calcul faisant apparaître la dépendance de τ_1 avec certains paramètres caractéristiques du quadripole, d'où la possibilité, dans certains cas, de déduire une valeur convenable de τ_1 de la connaissance des paramètres en question.

ÉLECTRICITÉ THÉORIQUE. — *Deux théorèmes sur les dipôles électriques.* Note ([*]) de M. **Fazlollah Reza**, présentée par M. Louis de Broglie.

Il est bien connu que l'impédance d'un dipôle électrique sans dissipation est une fonction rationnelle Z(S) de la fréquence complexe $S = \omega + i\sigma$, telle que Z(S) ait tous ses pôles et zéros entrelacés sur l'axe des fréquences réelles ([1]). Posons $Z(S) = P(S)/Q(S)$. On sait que les polynomes P(S) et Q(S) sont à coefficients réels, l'un des polynomes étant d'un degré pair et l'autre impair. Nous allons démontrer le théorème suivant :

Théorème 1. — *Si* $Z(S) = P(S)/Q(S)$ *représente l'impédance d'un dipôle passif composé d'un nombre fini d'éléments réactifs, il en est de même de la fonction*

$$Z_n(S) = \frac{\dfrac{d^n P(S)}{dS^n}}{\dfrac{d^n Q(S)}{dS^n}}.$$

([3]) R. Cazenave, Déformation d'un signal transmis par une ligne coaxiale parfaitement homogène. *Câbles et Transmissions*, octobre 1951, p. 279-314.

([4]) Signaux analytiques à spectre borné (*Câbles et Transmissions*, janvier 1950, p. 9-23).

([*]) Séance du 20 juillet 1953.

([1]) M. Bayard, *Complément au Cours d'électricité théorique.*

Considérons le polynome $\Pi(S) = P(S) + Q(S)$. Il a toutes ses racines dans le demi-plan à gauche de l'axe des imaginaires. C'est donc un polynome de Hurwitz. En appliquant le théorème de Lucas ([2]), on voit que les polynomes

$$\Pi^{(n)}(S) = \frac{d^n P(S)}{dS^n} + \frac{d^n R(S)}{dS^n};$$

dérivés successifs de $\Pi(S)$ sont aussi des polynomes de Hurwitz. De là on trouve que le rapport de la partie paire et la partie impaire de chaque polynome $\Pi^{(n)}(S)$ représente aussi l'impédance d'un dipôle passif fini composé d'éléments réactifs sans dissipation.

THÉORÈME 2. — *Si* $Z(S) = P(S)/Q(S)$ *représente l'impédance d'un dipôle à dissipation, composé seulement de deux types d'éléments* (« *résistors* » *et* « *inductors* » *ou* « *résistors* » *et capacitors* »), *il en est de même de la fonction*

$$Z_n(S) = \frac{\dfrac{d^n P(S)}{dS^n}}{\dfrac{d^n Q(S)}{dS^n}}.$$

Considérons le polynome associé $\Pi(S)$, à coefficients complexes :

$$\Pi(S) = P(S) + iQ(S) \qquad (i = \sqrt{-1}).$$

On sait d'après Cauer ([1]) que les pôles et zéros de la fonction $Z(S)$ sont entrelacés sur un segment de la partie négative de l'axe réel. Un théorème important qui a reçu tant d'applications par Laguerre, Hermite ([3]), Hurwitz, Fujiwara et autres, montre que toutes les racines de $\Pi(S)$ se trouveront au-dessus ou au-dessous de l'axe réel. De plus $P(S)$ et $Q(S)$ étant des polynomes de Hurwitz, les racines de $\Pi(S)$ seront assujetties à rester dans le quadrant Nord-Ouest ou Sud-Ouest du plan de la fréquence complexe. Appliquons maintenant le théorème de Lucas aux dérivées successives de $\Pi(S)$:

$$\Pi^{(n)}(S) = \frac{d^n P(S)}{dS^n} + i\,\frac{d^n Q(S)}{dS^n}$$

On voit que toutes les racines des polynomes $\Pi^{(n)}(S)$ sont contenues dans le même quadrant ([4]). Par un raisonnement réciproque on trouvera que les suites des racines des deux polynomes $[d^n P(S)]/dS^n$; $[d^n Q(S)]/dS^n$ forment des suites entrelacées sur un segment de la partie négative de l'axe réel, donc elles représentent l'impédance de dipôles RL ou RC.

([2]) F. LUCAS, *Comptes rendus*, 78, 1874, p. 274.

([3]) CH. HERMITE, *Œuvres*, III, p. 509, ou M. MARDEN, *The Geometry of the zeros of a polynomial in a complex variable* (Amer. Math. Soc. éd., 1949, chap. IX).

([4]) F. M. REZA, *Massachusetts Institute of Technology Research Laboratory of Electronics, Progres Reports*, October 1952 and April 1953.

GÉOLOGIE. — *Sur les cuirasses termitiques fossiles dans la Vallée du Niari et dans le Massif du Chaillu.* (*Moyen Congo, A. E. F.*) Note de M. **Henri Erhart**, présentée par M. Emmanuel de Margerie.

Dans une Note antérieure (¹), nous avons montré le rôle important que jouent les cuirasses ferrugineuses termitiques dans la géographie des régions tropicales et signalé leur existence dans la Vallée du Niari ainsi que dans le Massif cristallin qui s'étend au Nord de cette vallée.

Des observations récentes permettent aujourd'hui de préciser les conditions particulières dans lesquelles on les rencontre et d'évoquer le problème de leur ancienneté et de leur genèse.

Dans la Vallée du Niari les cuirasses termitiques sont essentiellement liées aux argiles de décalcification des roches de la série schisto-calcaire. Elles sont extrêmement abondantes entre Loutete et Loudima, dans les vastes plaines dont la surface se situe à environ 20 à 30 m au-dessus du niveau des rivières actuelles.

En parcourant cette région, on constate que les blocs des cuirasses termitiques sont généralement recouverts d'un sol argileux jaune-brun, de 1 à 2 m d'épaisseur, et qu'ils sont noyés dans une masse de gravelles et de pisolithes ferrugineux d'une dizaine de mètres d'épaisseur, lesquels reposent eux-mêmes, soit sur le terrain schisto-calcaire en place, soit sur des cailloutis alluvionnaires gris de cette provenance. Très souvent le niveau des gravelles et pisolithes ferrugineux est cimenté en une masse compacte et renferme des fragments de cuirasse termitique vacuolaire plus ou moins grands.

A noter que les buttes-témoins du schisto-calcaire qui émergent de la plaine présentent, là où elles ne sont pas entièrement dénudées de leur manteau d'altération, une couche plus ou moins épaisse de gravelles et de pisolithes ferrugineux.

Des analogies de gisement frappantes s'observent dans les terrains du Massif du Chaillu qui s'élève au Nord de la Vallée du Niari. Ce massif qui se développe entre les formations sableuses des Plateaux Bateke, à l'Est, et les Monts du Mayombe, à l'Ouest, présente une série de plateaux qui se situent à environ 250 ou 300 m au-dessus des plaines du Niari. Parmi les plus remarquables de ces plateaux, au point de vue qui nous occupe, il faut citer celui de Sibiti sur les terrains sédimentaires du Bouentzien à l'altitude 500 m, et celui de Boudouhou, situé un peu plus au Nord, à l'altitude 450 m.

A Sibiti, les blocs des cuirasses termitiques sont également recouverts d'un sol argileux de 1 à 2 m d'épaisseur et reposent sur une masse épaisse

(¹) *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 966.

de gravelles et de pisolithes ferrugineux contenant des fragments de cuirasse termitique vacuolaire de différentes tailles. L'épaisseur de la couche de gravelles peut atteindre ici plusieurs dizaines de mètres et certains niveaux sont cimentés et forment une dalle rocheuse compacte.

Les matériaux des cuirasses termitiques et des gravelles du Plateau de Sibiti sont constitués surtout par les produits d'altération des schistes argileux ou argilo-sableux du Bouentzien. De ce fait ils ne renferment que peu ou pas de quartz, et là où le quartz est présent, il se présente sous forme de grains de sable arrondis.

A Boudouhou, les cuirasses termitiques, les gravelles et les pisolithes sont formés par les produits d'altération du granite. Pour cette raison, tous les matériaux renferment toujours du quartz clastique en forte proportion. Mais par ailleurs les conditions de gisement sont identiques à celles observées sur le Plateau de Sibiti, aussi bien en ce qui concerne la succession des différents niveaux lithologiques, qu'en ce qui concerne leur épaisseur respective.

Tous ces faits, observés aussi bien dans la Vallée du Niari que dans le Massif du Chaillu, doivent être interprêtés à notre avis de la manière suivante : Il ne paraît pas douteux qu'à une certaine période plus ou moins reculée du Quaternaire, de vastes remaniements de terrains ont eu lieu qui ont éparpillé dans les vallées anciennes et dans les pénéplaines les matériaux d'un épais manteau d'altération des roches dans lequel les constructions termitiques rocheuses devaient être extrêmement abondants. Ainsi que je l'ai décrit ailleurs, il faut considérer que les gravelles et les pisolithes sur lesquels reposent les blocs latéritiques termitiques proviennent eux-mêmes du démantellement d'anciennes cuirasses termitiques. Il ne parait pas douteux, d'autre part, que l'activité termitique a continué sur une vaste échelle après la mise en place des produits de remaniement et a certainement été favorisée par des nappes phréatiques qui ont fourni aux termites de l'époque l'eau nécessaire à la cémentation et à la construction de leurs citadelles hypogées. Dans certaines termitières, en effet, le matériau qui sépare les vacuoles entre elles est lui-même pisolithique. Le nid a donc été construit sur place dans une masse argileuse plus ou moins riche en pisolithes, suivant les cas.

D'une manière générale, il faut admettre que tous les remaniements dont il est question n'ont pu se produire qu'en l'absence de végétation forestière et que les constructions termitiques fossiles dont nous parlons n'ont pu être élaborées sous un couvert forestier équatorial analogue à celui qui existe aujourd'hui dans la zone considérée, ou dans les prairies secondaires de cette zone qui résultent d'une destruction récente de la forêt par l'Homme.

Cette interprétation des faits relatés me paraît prouver à l'évidence que la sylve équatoriale primitive a subi, pour des raisons climatiques,

une éclipse quasi totale à une certaine période du Quaternaire que des observations futures permettront certainement de dater avec plus de précision, lorsque des documents d'ensemble concernant la morphologie et la constitution lithologiques des anciennes terrasses fluviales auront pu être réunis.

CYTOGÉNÉTIQUE. — *Le nombre chromosomique des Dioscoréacées pyrénéennes et leur rattachement au genre* Borderea *Miégeville*. Note (*) de M. **Henri Heslot**, présentée par M. Philibert Guinier.

Dans le cadre de recherches que nous poursuivons sur les mécanismes de détermination du sexe chez les plantes dioïques, nous avons été amené à étudier cytologiquement diverses espèces de Dioscoréacées, en particulier quelques exemplaires de plantes mâles et femelles de *Dioscorea pyrenaica* Bubani et Bordère, que nous avions récoltées à Gavarnie en juillet 1951. Ces plantes, repiquées en pots à Paris, fleurirent en mai 1952, nous permettant ainsi d'étudier la méiose chez les pieds mâles. Ces plantes possèdent $2n = 24$ chromosomes qui forment régulièrement 12 bivalents en métaphase hétérotypique.

Entre temps, H. Gaussen avait annoncé sa découverte d'une nouvelle espèce de *Dioscorea* dans les Pyrénées espagnoles ([1]). D'après la description, la nouvelle espèce, à laquelle l'auteur donnait le nom de *Dioscorea Chouardii*, apparaissait comme étroitement apparentée à *Dioscorea pyrenaica*. *Dioscorea Chouardii*, plante de plus petite dimension, à feuilles moins épaisses et à fruits plus petits que *Dioscorea pyrenaica*, pouvait apparaître, *a priori*, comme un type diploïde, dont *Dioscorea pyrenaica* serait issu par polyploïdie.

Pour élucider la question, il était indispensable de déterminer les nombres chromosomiques des deux espèces. Nous nous sommes donc rendu en Espagne en août 1952 et nous avons pu retrouver sans grande difficulté la station de *Dioscorea Chouardii* découverte par H. Gaussen. Malheureusement, les quelques exemplaires rapportés n'ont pas fleuri au printemps 1953. Nous avons alors examiné la mitose dans les méristèmes radiculaires. Cependant, les chromosomes restent très fortement déspiralisés (donc peu colorables et peu nets), même au stade de la métaphase, de telle sorte qu'aucun comptage certain ne fut possible. Un traitement préalable des méristèmes par une solution saturée de paradichlorobenzène, même si elle est poursuivie pendant 5 ou 6 h, ne raccourcit que fort peu les chromosomes. Au contraire, les jeunes feuilles sont le siège de nom-

(*) Séance du 6 juillet 1953.

([1]) *Bull. Soc. Bot. Fr.*, 99, 1952, p. 23-25.

breuses mitoses présentant normalement des chromosomes courts et facilement comptables : nous avons pu y dénombrer avec certitude 24 chromosomes ($2n$).

Dioscorea Chouardii a donc le même nombre chromosomique ($2n = 24$) que *Dioscorea pyrenaica*. Il paraît vraisemblable d'admettre qu'elles ont un ancêtre commun, mais que leur isolement géographique les a conduites à évoluer indépendamment.

D'autre part, si l'on examine les nombres chromosomiques des espèces appartenant au genre Dioscorea, tels qu'ils résultent des travaux de Nakajima [2] et B. W. Smith [3], on s'aperçoit qu'il existe dans ce genre une importante série polyploïde. On connaît en effet des espèces distinctes ayant $2n = 20, 40, 60, 80, 140$, le nombre de base étant visiblement $n = 10$ (quelques nombres aberrants sont bien à signaler, mais seulement chez les polyploïdes de rang très élevé).

Lors de la description de la première Dioscoréacée pyrénéenne (*Dioscorea pyrenaica*, Bubani et Bordère), Miégeville avait indiqué que cette plante s'écartait à divers points de vue du genre Dioscorea et avait proposé la création d'un genre nouveau : *Borderea* [4]. Cependant, ce nouveau genre n'a pas été admis unanimement par tous les botanistes et H. Gaussen lui-même a décrit l'espèce qu'il a découverte sous le nom de *Dioscorea Chouardii*.

La cytologie nous semble pouvoir aider à trancher un débat centenaire : le nombre de base des deux Dioscoréacées endémiques aux Pyrénées est de $n = 12$, alors que celui que présente constamment le genre *Dioscorea* est de $n = 10$. Ce fait nous paraît constituer un important argument en faveur de l'adoption du genre *Borderea*, avec les deux espèces *Borderea pyrenaica* et *Borderea Chouardii*.

BIOCHIMIE VÉGÉTALE. — *Sur l'élaboration de l'acide ascorbique au cours du traitement de printanisation.* Note (*) de M. **Jean Séchet**, transmise par M. Henri Devaux.

Au cours d'une précédente étude [1], nous avons mentionné que l'acide ascorbique (vitamine C), administré aux graines avant le traitement de printanisation, améliorait l'accomplissement de ce dernier. En effet, des graines de Lupin blanc, mises à germer avec des solutions d'acide ascorbique avant le

---

[2] *Jap. J. Genet.*, 5, 1933, p. 172; 12, 1936, p. 211.
[3] *Bull. Torrey Bot. Cl.*, 24, 1937, p. 275.
[4] *Bull. Soc. Bot. Fr.*, 13, 1866, p. 373-383.

(*) Séance du 27 juillet 1953.
[1] J. Séchet, *Thèse Sc. Nat.*, Bordeaux, 1952.

traitement par le froid, donnent des plantes qui fleurissent plus précocement que celles provenant de graines traitées sans acide ascorbique. On sait que, pendant la germination normale, la quantité de cet acide croît dans de notables proportions et l'on pense que sa synthèse pourrait s'effectuer à partir des glucides. De plus, l'acide ascorbique existerait en quantité importante dans les plantes au moment de la floraison. D'ailleurs, il remplit des fonctions importantes dans le métabolisme puisqu'il joue le rôle de transporteur d'hydrogène.

Les connaissances que l'on possédait déjà sur cette substance, jointes aux constatations précédentes, nous ont amené à évaluer la quantité d'acide ascorbique élaboré par les plantes pendant une germination normale et au cours d'un traitement de printanisation.

Nous avons utilisé pour ces dosages la technique de Baraud [2], spécifique de l'acide ascorbique total. Elle comporte, après une extraction par broyage des graines à l' « atomixer », une oxydation de l'acide ascorbique par l'iode; l'acide déhydroascorbique obtenu se transforme, à pH 7,4, en milieu tamponné par l'acide borique, en acide 2-3-dicétogulonique, sur lequel on fait agir la parasulfophénylhydrazine à pH 4,7, au bain-marie bouillant pendant 1 h 30. On obtient un colorant jaune la « tartrazine » dont on détermine alors l'absorption pour la radiation 436 mμ du mercure à l'électrophotomètre. D'autre part, on effectue la même réaction sur une partie de la liqueur dans laquelle on détruit l'acide ascorbique par chauffage au bain-marie bouillant pendant 30 mn à pH4. On évalue ainsi la quantité d'acide ascorbique par différence entre ces deux échantillons par rapport à un dosage étalon à partir d'une quantité connue de produit pur.

Des dosages comparatifs ont été effectués sur des graines de Lupin blanc germées pendant 1 à 16 jours avec 110 % de leur poids d'eau à la température de 25° C et sur des graines printanisées pendant 3 à 130 jours à la température de 2° C. Ce traitement par le froid était précédé d'un séjour de 48 h à 25° C avec 110 % de leur poids d'eau afin de provoquer un début de germination.

Les résultats des différents dosages ont permis de construire les graphiques ci-après. Ils représentent les variations de la quantité d'acide ascorbique exprimée en γ par gramme de matière sèche (*fig.* 1) et par graine en fonction de la longueur de la radicule (*fig.* 2).

On remarque (*fig.* 1) que, pendant une germination normale (témoin), la quantité d'acide ascorbique produite augmente rapidement, de 0 à 590 γ/g de matière sèche, pendant les trois premiers jours de germination, puis décroît assez rapidement et, au 13e jour, elle n'est plus que de 80 γ/g de matière sèche. Au cours du traitement de printanisation, la quantité d'acide ascorbique s'accroît constamment et, au bout de 130 jours, elle est de 1400 γ/g de matière

---

(2) *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 18, 1951, p. 837-843.

sèche. Toutefois, cet accroissement est beaucoup plus lent pendant le séjour des semences au froid qu'au début même de la germination normale qui précède le traitement.

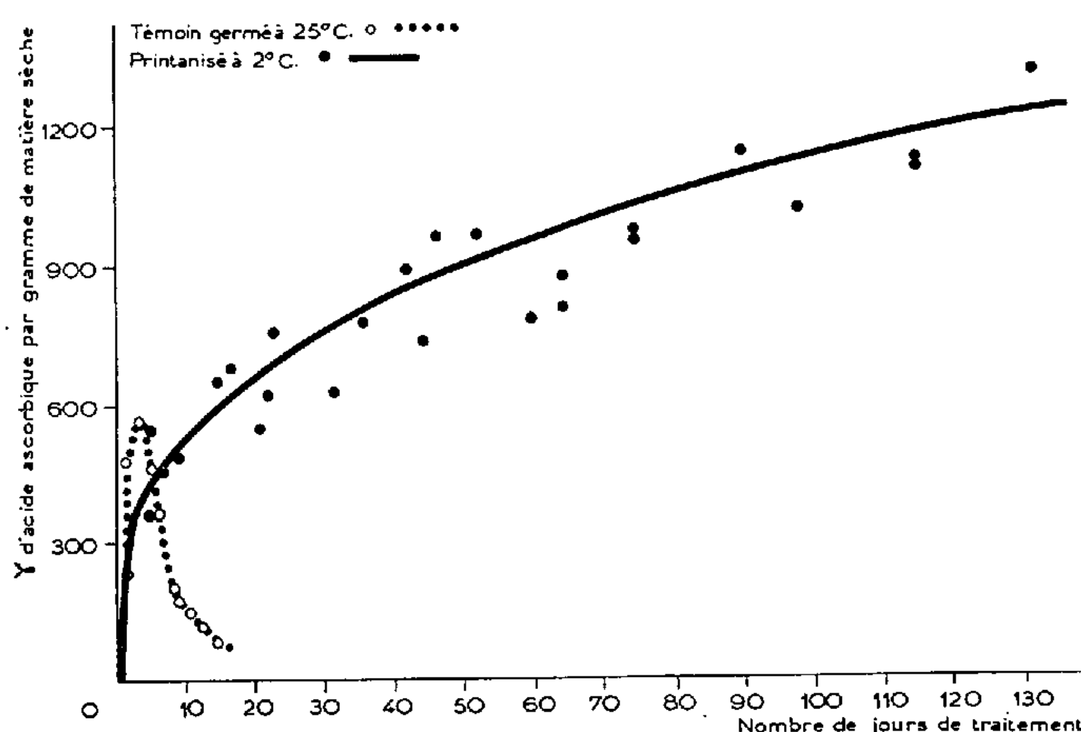


Fig. 1.

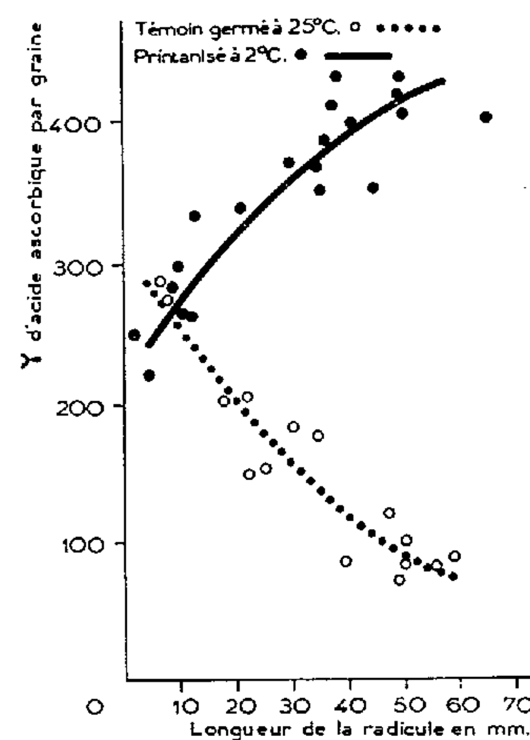


Fig. 2.

Fig. 1. — Courbes représentant les variations de la teneur en acide ascorbique, exprimée en γ par gramme de matière sèche, en fonction de la durée du traitement chez les graines de Lupin blanc, printanisées et témoins. (Pour la courbe des témoins les points représentatifs sont le résultat de moyennes effectuées après plusieurs dosages.)

Fig. 2. — Courbes représentant les variations du taux d'acide ascorbique, exprimé en γ par graine, en fonction de la longueur de la radicule chez les graines de Lupin blanc printanisées et témoins.

D'autre part, si l'on compare des semences parvenues au même état de développement apparent, les unes printanisées, les autres témoins (germées à 25° C), possédant une radicule de même longueur, on obtient des courbes de variation assez analogues (*fig.* 2). Ainsi, pour des graines dont la longueur de la radicule est de 3 à 5 mm, la teneur en acide ascorbique des semences printanisées est inférieure à celle des témoins (ceci correspond aux premiers jours du traitement par le froid); ensuite, au cours de la printanisation, la quantité d'acide ascorbique augmente régulièrement tandis que, pendant la germination normale, cette quantité décroît en même temps que la radicule s'allonge.

En résumé, la teneur en acide ascorbique augmente progressivement au cours du traitement de printanisation tandis que, pendant une germination normale, après un accroissement rapide, elle diminue ensuite brusquement. Sa synthèse paraît favorisée par l'augmentation du taux des glucides solubles des graines printanisées (³). Remplissant les fonctions de transporteur d'hydrogène, il semble bien que, s'il ne joue pas un rôle déterminant dans les phénomènes de printanisation, il exerce néanmoins une action favorisante.

(³) R. David et J. Séchet, *Comptes rendus*, **227**, 1948, p. 537; J. Séchet, *Comptes rendus*, **228**, 1949, p. 334.

EMBRYOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Sur les relations existant, chez les Oiseaux, entre le mode d'évolution de l'œuf dans l'utérus, l'enroulement des chalazes et l'orientation de l'embryon.* Note (*) de MM. **Jean Clavert** et **Pierre Vintemberger**, présentée par M. Robert Courrier.

Dans une Note antérieure, nous avons montré que « dans l'œuf du Pigeon et dans celui du Canard, *il existe une relation étroite entre l'orientation de l'embryon, par rapport à l'axe longitudinal de l'œuf, et le mode d'enroulement des chalazes* ».

On sait, d'après les travaux de Conrad et Philips, que les chalazes se constituent dans l'utérus et que ce sont les mouvements de rotation que celui-ci imprime à l'œuf durant le long séjour qu'il y accomplit (environ 20 h chez la Cane et 36 h chez la Pigeonne) qui déterminent leur enroulement.

Le fait que, chez le Canard, les chalazes ne sont pas toujours enroulées dans le même sens, nous a conduit à penser que des changements de position de l'œuf dans l'utérus, tels que ceux qu'Olsen et Byerly ont décrits chez la Poule, pouvaient être à l'origine des différences que nous avons observées d'un œuf à l'autre, chez le Canard, tant dans le mode d'enroulement des chalazes que dans l'orientation de l'embryon. Pour contrôler cette hypothèse, nous avons étudié, par des radiographies prises de 2 h en 2 h, l'évolution, durant toute la durée de leur séjour dans l'utérus, d'œufs qui étaient ensuite ouverts et étudiés, après trois jours d'incubation, dans les conditions rapportées dans notre précédente Note. Les constatations faites au cours de cette étude, qui a porté sur 27 œufs de Pigeonne et 33 œufs de Cane, sont les suivantes :

Chez le Pigeon. — Dans la totalité des cas, l'œuf garde, pendant toute la durée de son séjour dans l'utérus, la même orientation : son petit bout reste dirigé vers le cloaque, orientation que nous appelons « petit bout avant ».

Chez le Canard. — Les dispositions observées sont au contraire très variables. Elles permettent de classer les 33 œufs étudiés en quatre groupes.

Groupe 1. — 14 œufs sont restés, pendant tout leur séjour dans l'utérus, orientés « petit bout avant », comme chez le Pigeon et, comme chez ce dernier, tous les embryons étaient orientés conformément à la règle de von Baer (orientation que nous appelons conforme) et, de même, les chalazes étaient enroulées, celle du petit bout *senestrorsum* et celle du gros bout *dextrorsum* (type d'enroulement que nous appelons commun).

Groupe 2. — 8 œufs ont effectué une unique bascule, dans les 12 premières heures de leur séjour dans l'utérus, bascule inversant exactement la position de l'œuf, qui reste dès lors orienté « gros bout avant » jusqu'à la ponte.

(*) Séance du 29 juin 1953.

Dans ces 8 œufs, les chalazes montraient un enroulement du type inverse (chalaze du petit bout *dextrorsum*, chalaze du gros bout *senestrorsum*) et les embryons une orientation également inverse (c'est-à-dire non conforme à la règle de von Baer).

Groupe 3. — 2 œufs ont effectué une unique bascule, dans les 6 dernières heures de leur séjour dans l'utérus. Dans ces 2 œufs, l'enroulement des chalazes était du type commun et l'orientation de l'embryon conforme à la règle de von Baer.

Groupe 4. — Les 9 derniers œufs ont effectué de 2 à 4 bascules durant leur séjour dans l'utérus. Les résultats observés dans ces cas ne sont pas moins instructifs que ceux obtenus dans les trois autres groupes, mais ils sont trop complexes pour être rapportés et analysés ici, aussi n'en ferons-nous pas état dans cette Note.

L'examen des résultats observés chez les œufs de Pigeon et dans les trois premiers groupes d'œufs de Canard, où l'évolution de l'œuf est simple, montre que :

1° Lorsque la *position de l'œuf demeure inchangée dans l'utérus* (orientation constante petit bout avant), ce qui est le cas pour tous les œufs de Pigeon et les 14 œufs de Canard du groupe 1, l'enroulement des chalazes est du type commun et l'orientation de l'embryon conforme à la règle de von Baer.

2° Lorsque *l'œuf exécute dans l'utérus une unique bascule* amenant son gros bout en avant, et que cette bascule se réalise *durant les* 12 *premières heures de son séjour dans l'utérus*, les dispositions présentées, tant pour les chalazes que pour les embryons, sont exactement inverses de celles observées dans le groupe 1 où aucune bascule ne s'est produite. Ce résultat apparaît d'une interprétation simple si l'on considère que la bascule ayant amené l'œuf « gros bout avant » entraîne obligatoirement la rotation de celui-ci dans le sens opposé au sens primitif. D'où, pour les chalazes, l'effacement de leur enroulement primitif, puis leur enroulement en sens opposé, et, pour l'embryon, une orientation inverse à celle qui se serait réalisée si l'œuf avait gardé son orientation primitive.

Les faits observés ne nous paraissent pas susceptibles d'une autre interprétation, et celle-ci nous semble d'autant plus fondée qu'elle s'appuie sur cette donnée expérimentale, mise en évidence par l'un de nous sur l'œuf de Grenouille rousse : lorsque l'on soumet celui-ci, dans l'heure qui suit la fécondation, à deux rotations successives, dirigées en sens inverse, la seconde annule l'effet de la première et détermine seule l'orientation de l'embryon.

3° Lorsque *l'œuf exécute dans l'utérus une unique bascule amenant son gros bout en avant*, mais que cette bascule se réalise *durant les* 6 *dernières heures de son séjour dans l'utérus*, les dispositions présentées sont les mêmes que dans le groupe 1 où aucune bascule ne s'est produite.

Les bascules tardives apparaissent donc sans effet, et ce résultat est encore de même ordre que celui observé sur l'œuf de Grenouille, où une rotation tardive (faite plus de 1 h 15 mn après la fécondation) se montre également sans effet sur l'orientation du futur embryon.

CONCLUSION. — *L'orientation de l'embryon des Oiseaux, par rapport à l'axe longitudinal de l'œuf, dépend de l'évolution que celui-ci accomplit dans l'utérus durant la première partie de son séjour dans cet organe.*

L'orientation du plan de symétrie bilatérale de l'embryon se réalise donc par épigénèse. Le stade à partir duquel cette orientation est devenue irréversible est encore plus tardif que chez les Amphibiens, puisque, chez ces derniers, il se situe avant le début de la segmentation, alors que celle-ci a déjà commencé, chez les Oiseaux, lorsque l'œuf pénètre dans l'utérus.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Données nouvelles sur les substances antirachitiques naturelles; leur présence dans les végétaux.* Note de M. **Yves Raoul**, Mlle **Noëllie Le Boulch**, MM. **Jean Chopin**, **Paul Meunier** et Mme **Andrée Guerillot-Vinet**, transmise par M. Maurice Javillier.

Nous avons décrit ([1]) l'isolement d'un nouveau corps anti-rachitique des huiles de foies de Poissons sous forme de son dérivé calcique, que nous n'avions pu distinguer de celui obtenu par synthèse à partir du 2-4, 2'-4' bicholestadiène ([2]) L'identification rigoureuse était difficile en raison des proportions variables de calcium. Nous décrivons maintenant l'isolement des supports organiques.

Les composés calciques, isolés préalablement ou non, étant en émulsion dans la potasse méthanolique à 5% étendue de 20 parties d'eau du robinet, on acidifie par l'acide sulfurique et extrait par l'éther sulfurique. On reprend dans l'éther de pétrole et chromatographie sur alumine type Brockmann. L'élution se fait par le mélange éther de pétrole (9 p.)-éther sulfurique (1 p.) et est suivie grâce au spectre U. V. maximum à 250 mμ (éther sulfurique). Des cristaux arbusculaires sont obtenus par concentration du mélange d'élution.

Les cristaux naturels et de synthèse ont le même spectre U.V. maximum à 250 mμ passant à 265 mμ par retour à leur combinaison calcique. Par contre les premiers fondent à 136° (corr.) et les seconds à 244° (corr.), les poids moléculaires étant respectivement de 400 et 800 environ. *Ces corps sont donc différents, le composé naturel appartenant à un type de stéroïde simple et l'autre à un type doublé.* Les synthèses suivantes des deux séries de composés confirment ce point de vue :

1° *Synthèse du corps de la série simple :* on traite le cholestérol en solution dans le tétrachlorure de carbone par la floridine à chaud dans les conditions où Bills ([3]) avait noté

([1]) *Comptes rendus*, **235**, 1952, p. 1704.
([2]) *Comptes rendus*, **235**, 1952, p. 1439.
([3]) *J. Biol. Chem.*, **67**, 1926, p. 753.

dès 1926 l'apparition d'une activité antirachitique globale. On peut isoler le corps actif du tétrachlorure et surtout son précurseur de l'éluat éthéro-acétonique de la floridine en utilisant la technique décrite dans le cas des huiles naturelles ([1]). On passe des composés calciques aux corps déminéralisés comme il est décrit plus haut (rendement 5 % environ). Les cristaux fondent à 136° (corr.), sans abaissement par mélange avec le produit naturel des huiles de Poissons. *Analyse :* C, 83,45 %; H, 12,00 %. Calculé pour $C_{27}H_{46}O$: C, 83,87 %; H, 11,99 %. Activité biologique du même ordre que celle de la vitamine D_2 chez le Rat.

Synthèse du corps de la série doublée : il avait été obtenu antérieurement à partir du 2-4, 2'-4' bicholestadiène de différentes façon ([2]), mais l'activation par la floridine de ce carbure a échoué. Par contre, le 3-5, 3'-5' bicholestadiène ([4]) ainsi traité conduit au corps actif (F 244°) de poids moléculaire double comme le stéroïde dont il provient. Dans les réactions du cholestérol en milieu acide de nos premières recherches ([5]) c'est le corps doublé que nous avons obtenu.

L'application des mêmes méthodes d'isolement à un extrait éthéré de gazon desséché à température modérée et sous vide, a permis d'obtenir à partir de 100 g de produit sec 30 µg environ de corps actif (F. 136° corr.) et 300 µg environ de son précurseur activable par traitement alcalin. Rygh ([6]) avait montré autrefois l'activité antirachitique des fractions insaponifiable *et saponifiable* d'un extrait de foin, mais l'ignorance des composés que nous décrivons n'avait pas permis d'interpréter ces résultats surprenants. Ces composés permettent aussi de comprendre les expériences de Kon ([7]) et de Boer ([8]) sur le pouvoir antirachitique du beurre, que ces auteurs ne retrouvent qu'en faible partie dans l'insaponifiable.

En résumé, il existe un type de produit antirachitique qui se rencontre aussi bien chez les végétaux que chez les animaux. C'est un stéroïde de formule brute identique à celle du cholestérol, ou très voisine, quoique différent de la vitamine D 3. Un composé également actif, mais de poids moléculaire double, peut être préparé par synthèse. On peut considérer ces substances comme des « *transporteurs de calcium* » car leur propriété fondamentale constatée jusqu'ici *in vitro* est de pouvoir fixer électivement de façon réversible une quantité très importante de ce métal.

La séance est levée à 15 h 30 m.

L. B.

([4]) A. WINDAUS, *Ber.*, 39, 1906, p. 518.
([5]) *Comptes rendus*, **232**, 1951, p. 1258.
([6]) *Nature* (Londres), **133**. 1934, p. 255 et 533.
([7]) *Biol. Journ.*, 27, 1933, p. 1189 et 1302.
([8]) *Exp. ann. Biol. méd.*, 9, 1948, p. 97.

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 17 AOUT 1953.

PRÉSIDENCE DE M. GABRIEL BERTRAND.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. **René Souèges** soumet à l'Académie quelques observations relatives à des questions de forme dans la rédaction des Notes ou Mémoires, observations destinées à éviter de multiples et onéreuses corrections typographiques, toujours les mêmes, et surtout à soutenir devant l'étranger la bonne réputation de clarté, de précision, même d'élégance de nos publications.

Il s'agit tout d'abord de l'emploi des signes orthographiques, accents, traits d'union, etc.; — de l'abus des majuscules; — de la nécessité de mettre l'article devant les noms latins des plantes. — Il s'agit ensuite du genre de certains noms techniques, voire communs; — de noms français ou latins de plantes employés incorrectement; enfin de termes et locutions mal orthographiés ou de signification équivoque.

M. R. Souèges rappelle, en terminant, les observations analogues, de caractère beaucoup plus étendu, qui ont été présentées à l'Académie le 2 février 1918, et demande de bien vouloir s'y reporter.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur l'interprétation causale et non linéaire de la Mécanique ondulatoire.* Note de M. **Louis de Broglie**.

L'auteur précise divers points de sa tentative d'interprétation causale et non linéaire de la Mécanique ondulatoire.

L'idée de base de la théorie de la double solution consiste à admettre que le corpuscule constitue la région centrale d'un champ ondulatoire étendu. Ce champ serait décrit par une onde u à caractère objectif obéissant à une équation de propagation *non linéaire*. Les termes non linéaires de cette équation ne seraient sensibles qu'à l'intérieur d'une très petite région constituant le corpuscule au sens étroit du mot, région où u et ses dérivées auraient des valeurs très grandes. En dehors de cette région singulière, l'équation de propagation de u

se réduirait sensiblement à l'équation de propagation linéaire considérée par la Mécanique ondulatoire usuelle.

Dans une Note récente ([1]), j'ai admis avec M. Vigier qu'en dehors de la région singulière, la fonction u devait avoir approximativement la forme

$$u \simeq u_0 + v, \tag{1}$$

u_0 et v étant solutions de l'équation linéaire. u_0, partie « singulière » de u, croîtrait très rapidement quand on s'approche de la région singulière, mais deviendrait très petite dès qu'on s'en éloigne tandis que v, partie « régulière » de u, serait une solution continue de l'équation linéaire. J'ai alors montré que, pour pouvoir comprendre le succès du calcul de l'énergie des états quantifiés par la Mécanique ondulatoire usuelle, il fallait admettre que u, u_0, v ont la même phase et que v est approximativement donné par $v \simeq C\Psi$ où Ψ est la fonction d'onde normée de la Mécanique ondulatoire usuelle dans le problème considéré et C un facteur constant à signification objective, donc à valeur physique bien déterminée. J'ai ensuite indiqué qu'en appliquant ces résultats au cas où v est une onde plane monochromatique, on obtenait une interprétation des expériences d'interférences et de diffraction, notamment de celles des trous d'Young *a priori* si difficile à comprendre du point de vue de la double solution.

On peut se figurer schématiquement la région singulière comme une sphère de rayon r_0 très petit ($r_0 \leqq 10^{-13}$ cm). Dans cette région, on ne peut pas admettre pour u la décomposition (1) qui ne peut être approximativement valable que là où l'équation des ondes est sensiblement linéaire. Il doit exister ensuite une « région intermédiaire » ($r_0 < r < r_1$ avec r_1 aussi très petit) où l'équation des ondes est déjà sensiblement linéaire, où la décomposition (1) est valable, mais où u_0 n'est pas encore négligeable devant v et a de grandes dérivées ([2]). Enfin la région extérieure ($r > r_1$) est celle où l'on peut écrire approximativement $u \simeq v \simeq C\Psi$.

Pour préciser tout ceci sur un exemple très simple et montrer l'importance de la non linéarité, considérons un corpuscule dont la structure interne ait la symétrie sphérique et qui se trouve au centre O d'une enceinte sphérique de rayon R. Admettons d'abord, conformément à mes idées primitives sur la double solution, que l'onde u possède une singularité ponctuelle en $1/r$, ce qui conduit à admettre l'équation d'ondes linéaire avec second membre représen-

---

([1]) *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1453.

([2]) Précisons que c'est dans cette région intermédiaire qu'il faut placer la sphère S dont je me suis servi pour la démonstration de la formule du guidage aux pages 56 à 58 de l'Ouvrage « *La physique quantique restera-t-elle indéterministe ?* », Gauthier-Villars, Paris, 1953.

tant une source ponctuelle

$$\square u + \frac{4\pi^2}{h^2} m_0^2 c^2 u = \varepsilon\,\delta(r). \tag{2}$$

Les fonctions propres à symétrie sphérique du problème envisagé sont

$$\Psi_n = a_n \frac{\sin k_n r}{r} e^{\frac{2\pi i}{h} E_n t},$$

où k_n est déterminée par la condition $\sin k_n R = 0$ et où E_n est la valeur propre de l'énergie correspondant à k_n. La formule (1) conduit à poser pour valeur de u dans le n^e état stationnaire à symétrie sphérique

$$u = u_0 + v = \left[\frac{\varepsilon}{4\pi}\frac{\cos k_n r}{r} + C\frac{\sin k_n r}{r}\right] e^{\frac{2\pi i}{h} E_n t}, \tag{4}$$

u_0 et v devant avoir même phase d'après la Note citée plus haut. Si l'on suppose $\varepsilon \ll C$, on a bien trois régions à distinguer : une région intérieure près de O où le terme u_0 est prédominant, une région intermédiaire où u_0 et v sont du même ordre, enfin une région extérieure où $u \simeq v$. Mais (et ceci est un point capital) C serait une constante *arbitraire* et le terme v serait entièrement indépendant du terme u_0. Ceci correspond à une remarque souvent faite par M. Einstein suivant laquelle, si l'on part d'une équation linéaire telle que (2), on peut ajouter à la solution à singularité une solution régulière quelconque de l'équation sans second membre : on ne peut donc pas arriver à établir ainsi une véritable solidarité entre le corpuscule et l'onde v. Si l'interprétation actuelle de la Mécanique ondulatoire ne parvient pas à localiser le corpuscule dans l'onde, c'est peut-être parce qu'elle emploie uniquement des équations linéaires.

Il paraît donc nécessaire de remplacer l'équation (2) par une équation non linéaire où les termes non linéaires soient à peu près négligeables partout sauf à l'intérieur d'une très petite sphère de rayon r_0 entourant l'origine. En dehors de cette région singulière, la décomposition (4) serait approximativement valable, mais avec une valeur de C bien déterminée en raison de la « soudure » que l'existence des termes non linéaires établit dans la région singulière entre u_0 et v.

La relation approximative $v \simeq C\Psi$ ne paraît pas soulever de difficulté dans le cas des systèmes quantifiés à spectre discontinu, ni dans le cas de l'onde plane monochromatique. Mais dans la réalité, il n'y a pas d'ondes planes monochromatiques ; il n'y a que des groupes d'ondes de dimensions limitées, classiquement représentés par des intégrales de Fourier portant sur un très petit intervalle spectral. Il semblerait donc que dans ce cas la partie extérieure de l'onde u devrait être approximativement représentée par une telle intégrale. Mais on se heurte alors à la difficulté suivante : les groupes d'ondes du type classique ont une tendance à s'étaler constamment dans l'espace avec diminution corrélative de leur amplitude. Pendant la propagation, la partie extérieure de

l'onde u irait donc en s'évanouissant : le corpuscule perdrait progressivement son onde ! Cette conclusion n'est guère admissible et semble même en contradiction avec la soudure de u_0 et de v réalisée dans la région singulière par les termes non linéaires.

Il paraît en résulter que la représentation de la partie extérieure de l'onde u par une intégrale de Fourier n'est pas exacte. Parmi les raisons que l'on peut invoquer pour expliquer ce fait, l'une me paraît très intéressante. Les termes non linéaires de l'équation en u contiennent très probablement les dérivées de u : ceci est en particulier fortement suggéré par les tentatives de M. Vigier pour interpréter l'onde u dans le cadre de la relativité générale. Or, sur les bords d'un groupe d'ondes ces dérivées doivent être très grandes de sorte que l'équation des ondes u, sensiblement linéaire dans le corps du groupe d'ondes en dehors de la région singulière, pourrait redevenir non linéaire sur ces bords ([3]). La fonction v s'y trouverait de nouveau « soudée » à la fonction u_0 (qui dépend de la distance à la région singulière centrale) et l'on pourrait peut-être grâce à cette circonstance, arriver à concevoir des trains d'ondes sans étalement progressif, entièrement solidaires de la région singulière centrale. Ainsi se trouverait mise en lumière la très grande importance physique des fronts d'ondes ([4]).

Nous avons d'ailleurs quelques raisons de penser que c'est peut-être également en faisant intervenir des fronts d'ondes à propriétés non linéaires que l'on parviendrait à lever certaines objections classiques contre l'interprétation causale de la mécanique ondulatoire (partage des ondes par les miroirs semi-transparents, réduction du paquet de probabilités, etc.).

MAGNÉTISME. — *Les propriétés magnétiques de certains bisulfures.* Note (*) de MM. **Louis Néel** et **René Benoit**.

Nous avons repris l'étude magnétique des bisulfures du type MS_2 avec $M = Mn$, Fe, Co ou Ni, déjà étudiés mais incomplètement par Haraldsen ([1]). Ils appartiennent au type C2 (pyrite) d'Ewald : les valeurs du côté a de la maille cubique sont données dans le tableau ci-dessous. Pour Fe, Co et Ni, nous avons préparé les composés par synthèse directe : un contrôle cristal-

---

([3]) C'est là un point dont on devrait aussi tenir compte dans l'étude de la propagation des petites perturbations gravifiques en théorie de la relativité générale.

([4]) Cette importance a été récemment soulignée par M. Schrödinger (*British journal for the Philosophy of sciences*, III, 11, 1952, p. 21-22).

(*) Séance du 3 août 1953.

([1]) Haraldsen, *Z. f. anorg. allg. Chemie*, 1935, t. 223, p. 409.

lographique a été fait par M. Durif. Pour MnS_2, nous avons utilisé de l'hauérite très pure que nous devons à M. Wyart. Bien que nous ayons opéré en ampoule scellée, les phénomènes de dissociation limitent le domaine des mesures vers 700° C en général et même un peu plus bas, vers 580° C, pour MnS_2.

MnS_2, CoS_2, NiS_2 sont paramagnétiques et obéissent à la loi de Curie-Weiss. Quant à FeS_2, il ne possède qu'une très faible susceptibilité positive et doit pratiquement être considéré comme diamagnétique. Entre 600° C et 700° C, CoS_2 présente une hystérèse thermique qui traduit une légère irréversibilité de la réaction $CoS_2 \rightleftharpoons CoS + S$. Les constantes de Curie moléculaires C_M, les moments effectifs (μ_{eff} en magnétons de Bohr) et les points de Curie paramagnétiques θ_K sont rassemblés dans le tableau suivant :

	MnS_2.	FeS_2.	CoS_2.	NiS_2.
C_M	4,53		0,42	1,27
μ_{eff}	5,90	0	1,85	3,19
θ_K	−479°		+161°	−1500°
n_C	4	0	1	2
$a/\sqrt{2}$ (Å)	4,31	3,82	3,91	4,02

A basse température, CoS_2 devient ferromagnétique. L'étude de la variation thermique de l'aimantation spontanée a été faite avec le concours de M. Pauthenet : le point de Curie ferromagnétique est à 110° K tandis que l'extrapolation vers le zéro absolu de l'aimantation à saturation fournit un moment moléculaire de 0,84 magnéton de Bohr. Les résultats relatifs à ce composé (aimantation à saturation et inverse de la susceptibilité moléculaire) sont rassemblés sur la figure 1. En gros, tout se passe comme si le moment moléculaire était de 1 magnéton de Bohr. Remarquons que la plus courte distance entre deux atomes de cobalt est égale à $a/\sqrt{2}$, soit 3,91 Å, valeur anormalement grande pour une distance ferromagnétique ([2]).

L'interprétation de l'ensemble de ces propriétés paraît délicate. En particulier, il faudrait également savoir pourquoi MnS_2 est caractérisé par une valeur du paramètre a nettement plus grande que celle des trois autres composés : ce fait suggère une structure électronique nettement différente. On pourrait proposer l'interprétation suivante, basée en partie sur le fait que, dans la maille, les atomes de soufre sont associés deux par deux, à une distance relativement faible l'un de l'autre, ce qui implique l'existence de liaisons directes S — S.

La méthode des orbitales moléculaires montre que, parmi les 8 électrons $3p$ de la molécule S_2, 6 électrons appartiennent aux trois fonctions d'onde symé-

([2]) R. Forrer, *J. Phys. Rad.*, 1933, t. 4, p. 109.

triques et constituent les électrons de liaison de la molécule, avec un spin résultant nul. Les deux autres électrons appartiennent aux fonctions d'onde antisymétriques et sont susceptibles de former des liaisons covalentes comme cela se produit pour S_8. Dans S_2, ces deux électrons ont des spins parallèles ; les résultats spectroscopiques indiquent en effet un état fondamental ${}^3\Sigma$, avec un moment effectif de 2,84 magnétons de Bohr.

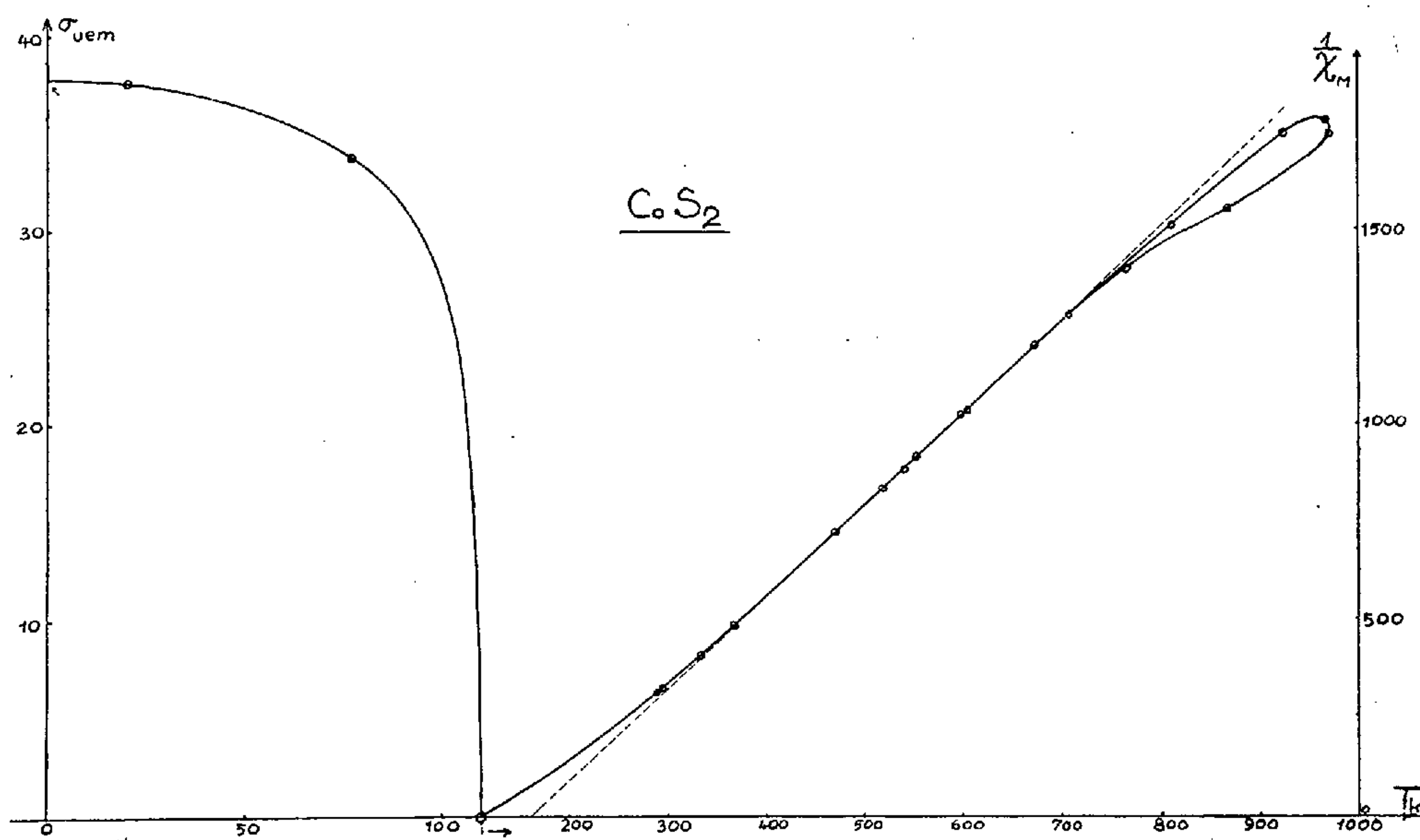


Fig. 1. — Variation thermique de l'aimantation spécifique à saturation et de l'inverse de la susceptibilité magnétique du bisulfure de cobalt

Ainsi, dans une molécule MS_2, les électrons extérieurs ($3d$ et $4s$ de M ; $3p$ de S) se partagent en trois groupes : les électrons $3d$ de M, les six électrons de liaison de S_2, et enfin les électrons « communs ». Si nous supposons que la couche $3d$ de M se complète à $3d^{10}$, comme cela semble se produire quand on dissout Ni, Co, ou Fe dans un métal contenant de nombreux électrons de valence ([3]), il reste alors pour NiS_2, CoS_2 et FeS_2 respectivement 2, 1 et 0 électrons communs. On obtient ainsi un moment effectif de 2,84 μ_B pour le premier (comme pour S_2), de 1,73 μ_B pour le second, et de 0 pour le dernier, conformément aux résultats expérimentaux. Le très grand champ moléculaire négatif de NiS_2 pourrait se rapprocher du fait que deux molécules S_2 paramagnétiques tendent à former une moléule S_4 diamagnétique.

Dans MnS_2 au contraire, la couche $3d$ déjà très incomplète n'a pas tendance

---

([3]) L. Néel, Conf. Inst. Henri Poincaré, Paris, avril 1942 ; Arch. origin. Centre de Documentation, n° 102. L. Weil, *Thèse*, Grenoble, 1941.

à se compléter, mais plutôt à perdre des électrons pour former la configuration très stable $3d^5$ de l'ion Mn^{++}. Les deux électrons $4s$ iraient ainsi se placer parmi les électrons communs et former des liaisons covalentes avec les deux électrons de valence de S_2 : il y aurait ainsi 4 électrons communs pour MnS_2. Le moment effectif serait ainsi de $5,92\,\mu_B$, en accord avec l'expérience. L'hauérite aurait ainsi un caractère beaucoup plus ionique que les autres sulfures.

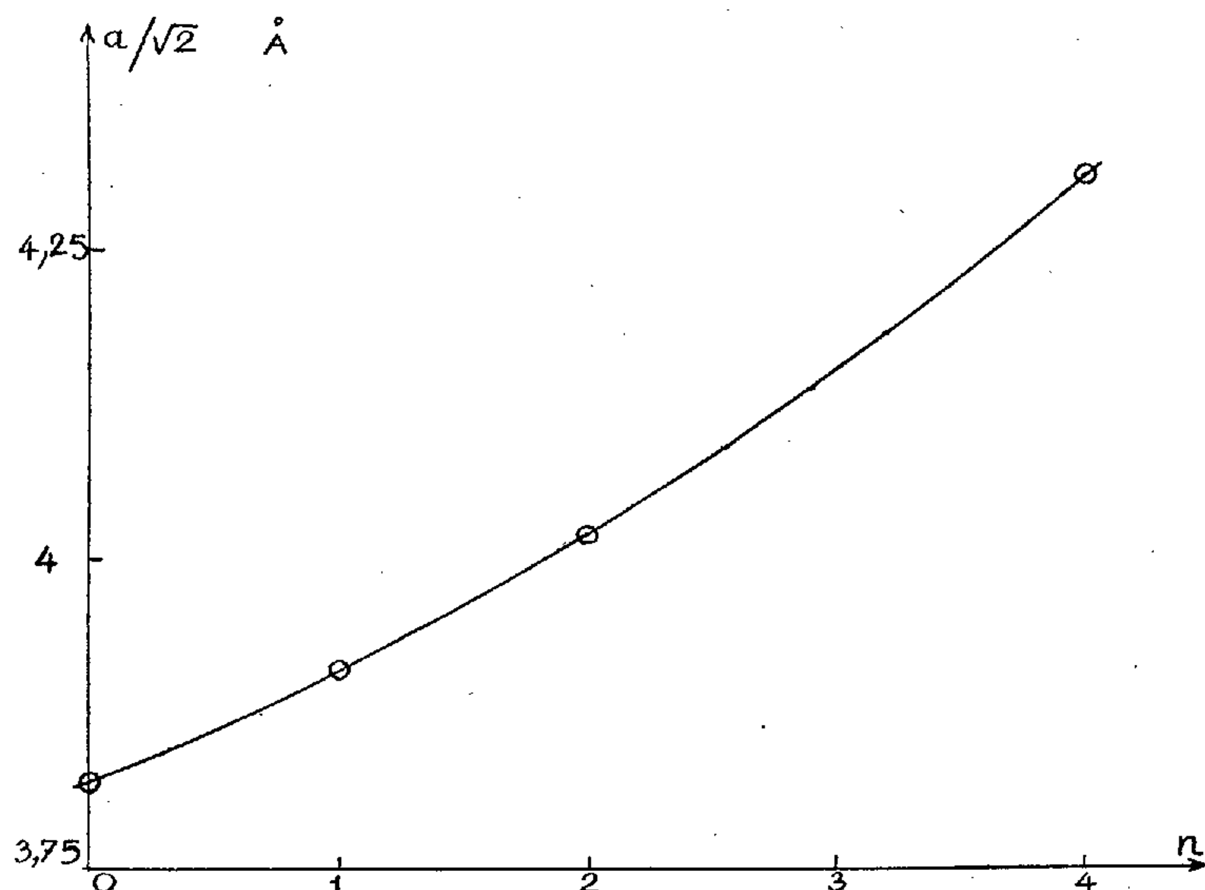


Fig. 2. — Variation des dimensions de la maille cristalline des bisulfures en fonction du nombre n des électrons communs.

Les dimensions de la maille cristalline doivent dépendre principalement du nombre des électrons communs : en effet, comme le montre la figure 2, le paramètre a varie d'une manière très régulière avec le nombre n_c (donné dans le Tableau) des électrons communs. Il n'en aurait pas été de même si l'on avait porté par exemple a en fonction du numéro atomique de M. Ces résultats viennent donc à l'appui des hypothèses proposées.

GRAVIMÉTRIE. — *Étude gravimétrique de la Corse.*

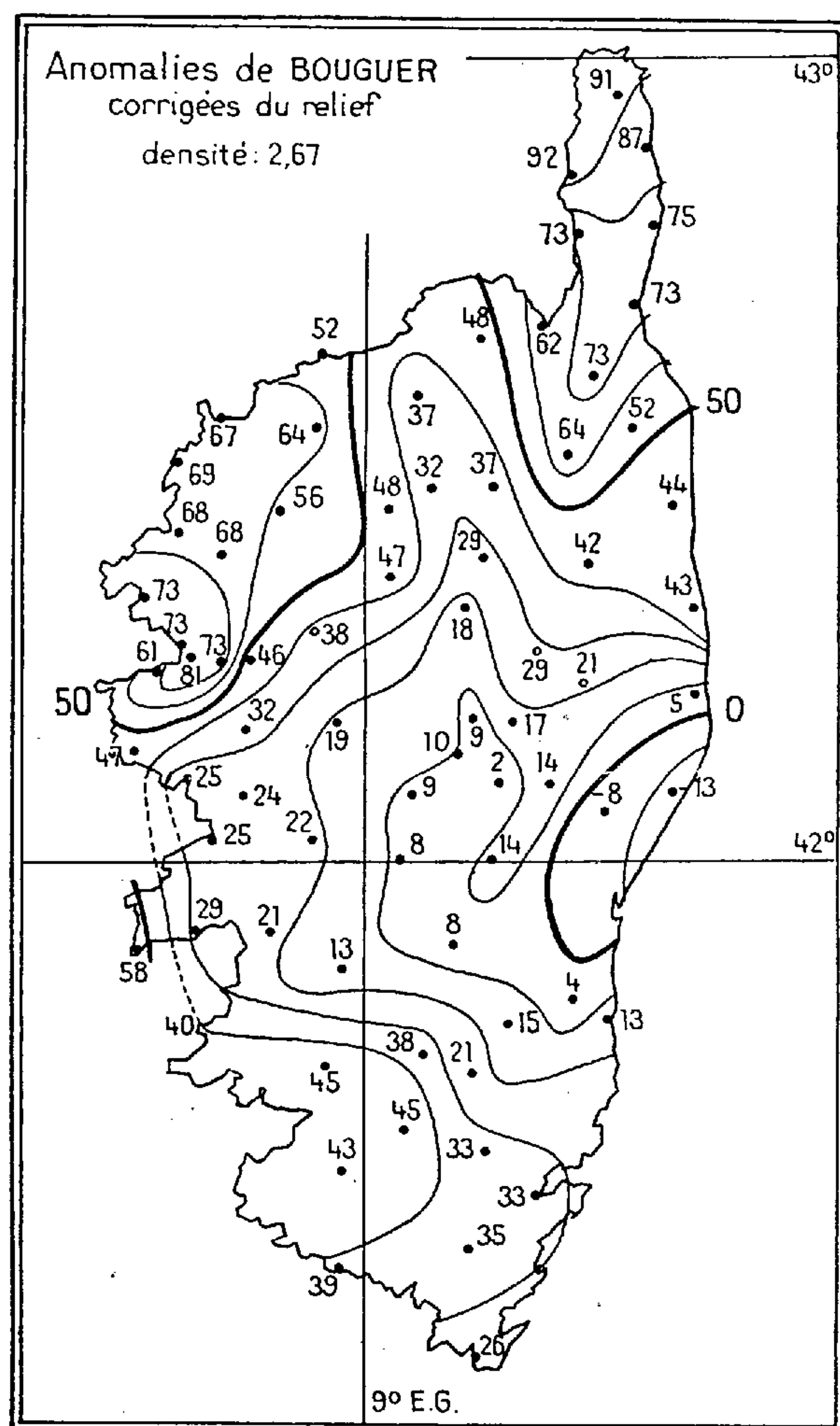
Note (*) de M. **Pierre Lejay** et Mlle **Suzanne Coron**.

Bien que le réseau gravimétrique de Corse que nous avons établi, à l'aide des pendules Holweck-Lejay au cours de deux campagnes (1947 et 1949),

(*) Séance du 3 août 1953.

se révèle, aussi serré qu'il soit, encore insuffisant devant l'extrême complexité des anomalies, nous pensons devoir en donner la description sans attendre que les circonstances permettent de le compléter.

Les deux cartes ci-après donnent respectivement les anomalies de Bouguer corrigées pour l'influence topographique, et les anomalies isosta-

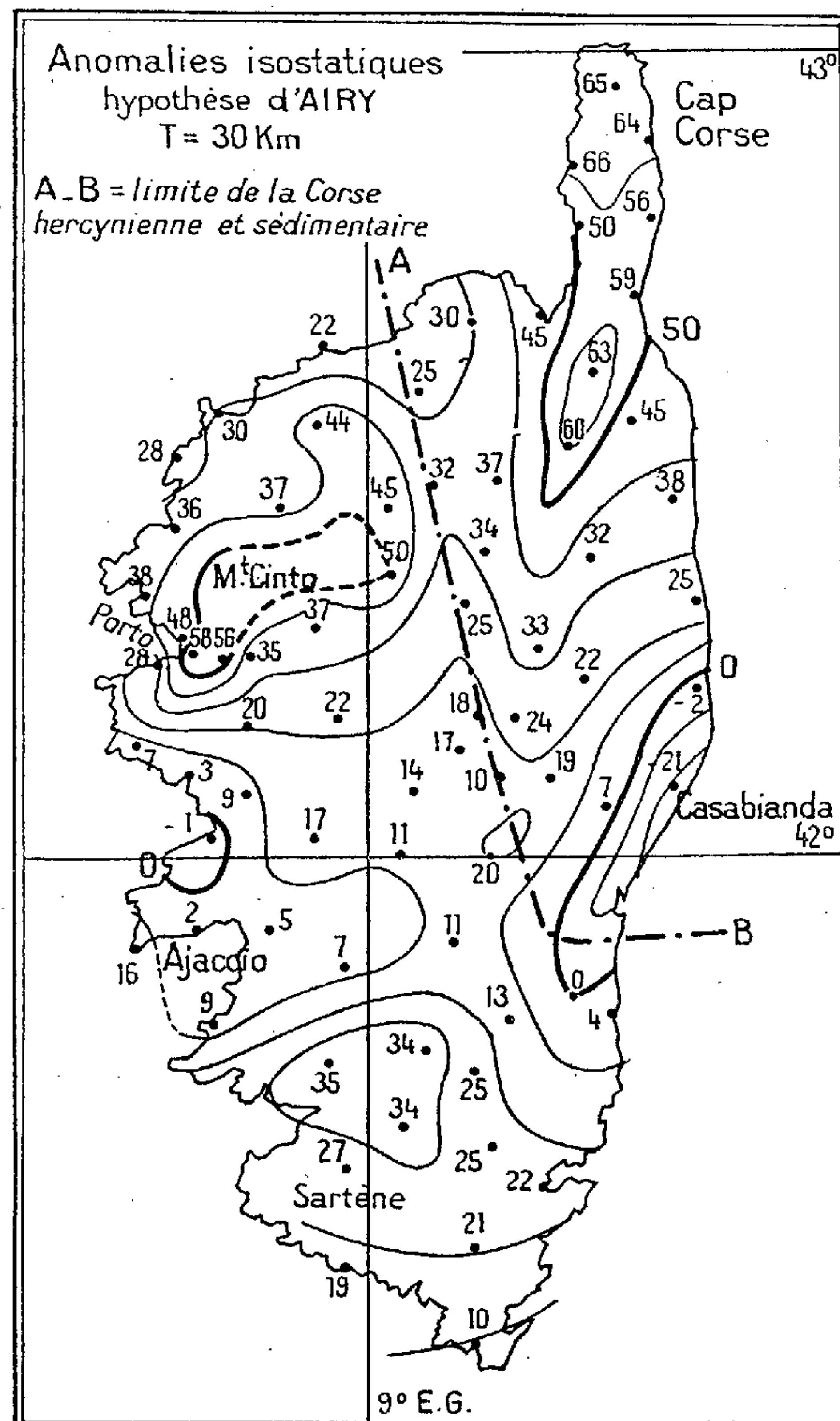


tiques dans le système d'Airy pour une profondeur de compensation de 30 km. Le réseau a été rattaché au réseau français et forme avec ce dernier, un tout homogène. Une étude détaillée sera publiée ultérieurement ; nous nous bornerons ici aux lignes générales.

Quelles que soient les diverses unités géologiques considérées (Cap Corse, région sédimentaire de la côte Est, massif granitique central) on constate que les anomalies de Bouguer sont assez nettement fonction de l'altitude pour appuyer l'idée d'une compensation isostatique générale,

bien que les anomalies isostatiques restent fortes et variables suivant les régions.

L'influence considérable des compensations des fosses méditerranéennes, toutes proches, trouble d'ailleurs fortement le champ gravimétrique, comme d'ordinaire dans les îles. On distingue :



1° La région du Cap Corse (et son prolongement vers le Sud); fortement positive (45 mgal en moyenne), où se fait sentir l'action combinée d'une surcompensation (ancienne dépression) et des roches vertes incluses dans les schistes lustrés.

2° La région de la côte Est, où les anomalies négatives (Casabianda — 21 mgal) coïncident avec les dépôts sédimentaires récents, et en révèlent la grande épaisseur; le fort gradient marque l'abrupt de la dépression sur son bord Ouest.

3° La région centrale où l'on remarque un minimum relatif des anomalies positives. Celles-ci seraient pratiquement annulées si l'on tenait compte de la surcompensation des zones voisines.

4° Au Nord et au Sud de cette région, le maximum des environs de Sartène et le maximum du massif du Monte Cinto, où, dans les deux cas, les plus fortes anomalies positives (Porto, Nord de Sartène) correspondent aux affleurements de roches éruptives.

Bien que les anomalies isostatiques soient considérables, une compensation isostatique de ces régions est confirmée par la diminution notable, dans cette hypothèse, de la dispersion des valeurs, par rapport à celle qu'on obtenait avec les anomalies de Bouguer.

Dans ces deux régions, on est conduit à admettre une remontée du magma qui, dans les hypothèses de densité généralement admises, serait de l'ordre de 4 à 5 km. 10 ou 15 mgal d'anomalies resteraient dus à l'excès des masses superficielles de densité élevée.

De plus, les forts gradients au Nord et au Sud de la région centrale, atteignant plus de 3 mgal/km, suggèrent, soit un affaissement du Centre, soit une surrection des régions Nord-Ouest et Sud-Ouest, mouvement confirmé par la séismicité au Sud du Golfe d'Ajaccio.

EMBRYOGÉNIE VÉGÉTALE. — *Embryogénie des Papilionacées. Développement de l'embryon chez l'*Onobrychis sativa *Lam.* Note de M. **René Souèges**.

Il n'est pas possible de relever des différences fondamentales dans les lois qui président au développement de l'embryon chez l'*Onobrychis sativa* et le *Coronilla minima*. L'embryon de l'*Onobrychis* se distingue secondairement de celui du *Coronilla* par sa forme globuleuse et par la différenciation extérieure assez tardive de son suspenseur.

La tribu des Hédysarées, chez les Papilionacées, a été jusqu'ici peu étudiée. La plupart des auteurs admettent qu'elle se distingue nettement des autres tribus de la famille, étant surtout caractérisée par son fruit : gousse divisée en articles monospermes, déhiscents ou indéhiscents, qui se séparent ordinairement les uns des autres à maturité. Ses espèces composantes, en outre, sont des arbrisseaux, des sous-arbrisseaux ou des herbes et celles-ci sont toujours vivaces. — P. Taubert, *in* Engler et Prantl [1], ne reconnaît pas aux Hédysarées de caractères bien tranchés. Elles manifestent, fait-il remarquer, tant de rapports avec les Lotées, Galégées et Phaséolées, que l'on est en droit de les considérer comme une tribu artificielle. On trouve, à vrai dire, dans leurs

(1) *Die natürlichen Pflanzenfamilien*, III, 3, 1894, p. 309.

gousses plus ou moins articulées, de nombreux termes de transition avec les trois tribus qui viennent d'être citées.

Mes observations précédentes [2] sur l'embryon du *Coronilla minima* L., tout en me permettant de préciser les relations de l'embryon proprement dit et du suspenseur, ont montré que cette espèce, par ses formes les plus régulières, se rattachait à un type embryonomique, du mégarchétype VI et du premier groupe embryogénique, qui jusqu'alors n'avait pas trouvé de représentant. Il importait d'entreprendre de nouvelles recherches pour déterminer dans quelle mesure les caractères embryogéniques du *Coronilla* pouvaient s'étendre à d'autres espèces de la tribu des Hédysarées.

Chez l'*Onobrychis sativa* Lam., le proembryon bicellulaire (*fig.* 2), dérivé de la segmentation transversale de l'oospore (*fig.* 1), donne, par division verticale de ses deux cellules, apicale et basale, une tétrade en A_1, dont la figure 3 permet de remarquer la forme globuleuse et la position plus ou moins inclinée sur la paroi du sac. Les caractères bien peu différents de ses quatre éléments constitutifs sont également à noter. Jusqu'aux

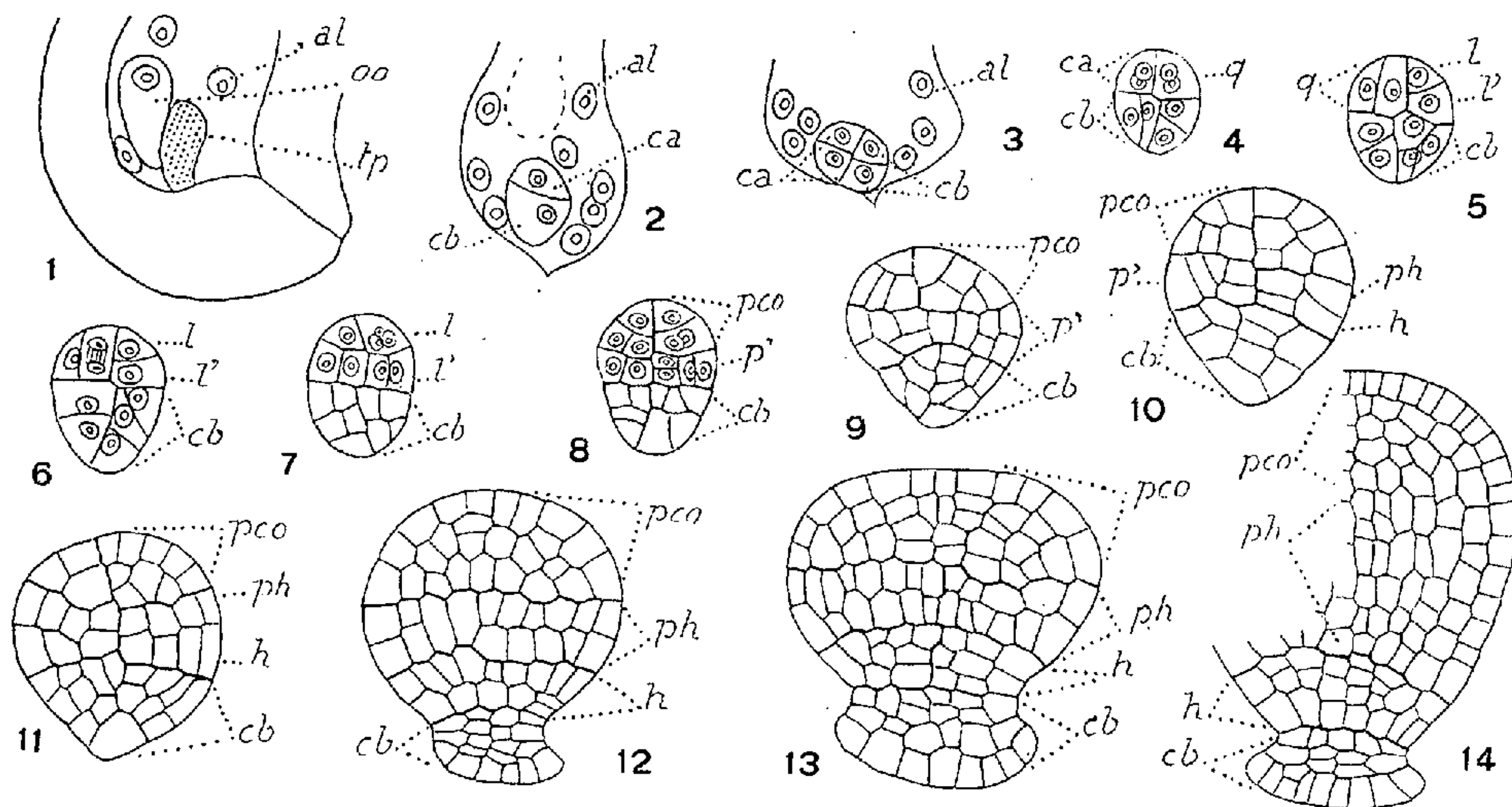


Fig. 1 à 14. — *Onobrychis sativa* Lam. — Les principaux termes du développement de l'embryon. *oo*, oospore; *tp*, tube pollinique; *al*, albumen; *ca*, cellule apicale du proembryon bicellulaire; *cb*, cellule basale ou suspenseur; *q*, quadrants; *l*, octants supérieurs ou partie cotylée, *pco*; *l'*, octants inférieurs; *p'*, assise engendrant la partie hypocotylée, *phy*, et le massif hypophysaire *h*. G = 190.

stades les plus avancés (*fig.* 4 à 11) les éléments produits par la cellule basale et ceux qui dérivent de la cellule apicale offrent un aspect comparable; on ne peut établir une distinction nette entre macromères et micromères; c'est seulement assez tard (*fig.* 12, 14) que, par modifications de la forme extérieure, l'on arrive à bien séparer un suspenseur de

[2] R. Souèges, *Comptes rendus*, 224, 1947, p. 1254.

l'embryon proprement dit. Ce sont les cellules issues de *cb* qui engendrent le suspenseur, par des processus de division dont les figures 9 à 11 donnent une idée; ce suspenseur est court, plus ou moins élargi et aplati; ceux de ses éléments qui s'appliquent contre la paroi du sac résistent assez longtemps à la résorption.

Les deux cellules juxtaposées, filles de *ca*, séparées par une paroi plus ou moins verticale, se segmentent le plus souvent par des cloisons également verticales et donnent quatre quadrants (*fig.* 4), disposés dans un plan horizontal autour de l'axe. Parfois la division de l'une des deux cellules peut être transversale et faire apparaître de la sorte une disposition tétraédrique des quadrants. Par division des cellules-quadrants se produisent des octants formant deux étages *l* et *l'*. La figure 6 permet d'assister à la génération des octants; en 7, les octants inférieurs se sont déjà partagés par des cloisons verticales; les octants supérieurs se segmentent en prenant des parois anticlines à direction le plus souvent horizontale (*fig.* 8). Ces quelques variations dans la construction des quadrants et des octants ont déjà été observées chez le *Coronilla minima*.

Les octants supérieurs, *l*, engendrent la partie cotylée, *pco* (*fig.* 7 à 13). S'il apparaît parfois un tissu épiphysaire au sommet, le groupe cellulaire qui en prend l'apparence résulte d'une mauvaise orientation des coupes ou du développement plus ou moins prononcé de l'un des octants supérieurs à droite ou à gauche de l'axe.

Les octants inférieurs, *l'* (*fig.* 6), prennent tout d'abord des cloisons verticales (*fig.* 7) qui donnent naissance à la couche cellulaire *p'*; les éléments de cette couche se segmentent ensuite transversalement, les plus intérieurement placés en tout premier lieu en règle générale (*fig*, 8 à dr., 9 à g.), pour engendrer les deux assises, *ph* et *h*, génératrices la première de la partie hypocotylée, la deuxième du massif hypophysaire. Les figures 12 et 13 permettent d'assister à la multiplication des éléments de ces assises. Quand, par divisions transversales, il s'est constitué 3-4 assises dans la partie hypocotylée, il devient difficile de reconnaître la limite exacte de démarcation entre parties hypocotylée et cotylée. Le massif hypophysaire, *h*, dans la plupart des cas, se distingue par contre assez longtemps de la partie hypocotylée par la forme aplatie et la colorabilité de ses éléments.

On peut voir, par les seuls dessins qui accompagnent cette Note, combien étaient judicieuses les anciennes observations de L.-R. Tulasne [3] et de L. Guignard [4] relatives à la forme globuleuse de l'embryon chez les *Onobrychis* et à sa position « sessile sur la membrane utérine ». Ces observations étaient incomplètes toutefois, puisque s'en était dégagée l'opinion erronée que les *Onobrychis* offraient « le seul exemple connu, chez les Dicotylédones, d'embryon dépourvu de suspenseur ». L'embryon du Sainfoin, comme on vient de s'en rendre compte, ressemble étroitement à celui de la Coronille; dans les deux cas, les lois qui président au développement sont fondamentalement les mêmes et offrent les mêmes variations; les deux espèces se rattachent au même type embryonomique. Chez la première, la différenciation du suspenseur se montrerait moins accusée et plus tardive.

---

(3) *Ann. Sc. nat. Bot.*, 4e série, 4, 1855, p. 97.

(4) *Ann. Sc. nat. Bot.*, 6e série, 12, 1881, p. 126.

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Recours à l'analogie hydraulique pour l'interprétation d'une singularité de la réflexion des ondes sur les parois d'une soufflerie supersonique.* Note de M. **Dimitri Riabouchinsky.**

Rappel des étapes du développement de l'analogie hydraulique des mouvements bidimensionnels d'un gaz. Remarques sur la méthode de Ippen et Harleman du passage du gaz hydraulique à l'air et la théorie de Laitone de la profondeur maxima admissible de la couche d'eau. Réflexion singulière d'ondes sur les parois d'une soufflerie et sur celles d'une cuve à circulation d'eau. Interprétation théorique de cette singularité.

Dans plusieurs travaux (1), dont le premier date de 1932, j'ai développé la théorie des mouvements *bidimensionnels* d'un gaz, en l'étendant aux mouvements tourbillonnaires et non permanents, ainsi qu'à l'évaluation des forces et des couples exercés sur les corps immergés dans un fluide. J'ai réalisé en même temps quelques appareils destinés à ces recherches qui ont figuré, avec des démonstrations d'expériences, aux Salons de l'Aéronautique en 1932, 1934, 1936 et, en 1937, à l'Exposition internationale *des Arts et Techniques dans la Vie moderne* (2). J'ai enregistré sur un film de nombreuses expériences effectuées dans une cuve à circulation d'eau. Ce film a été projeté le 20 mai 1936 à la Société Française de Navigation aérienne et le 4 décembre 1936 à New-York, lors de la première présentation de films de Laboratoires Européens, organisée par *The Institute of the Aeronautical Sciences* (3). Depuis, de nombreux travaux relatifs à cette analogie ont été publiés, principalement aux États-Unis, où un *Symposium* lui a été consacré en 1949 (4).

On est redevable à A. F. Ippen et D. R. F. Harleman (5) d'une méthode semi-empirique du passage du gaz hydraulique ($\gamma = 2$) à l'air ($\gamma = 1,41$). Ils admettent qu'aux points correspondants, et indépendamment de la valeur de γ, les variations de la profondeur h de l'eau et de la densité ρ de l'air restent égales, $h:h_1 = \rho:\rho_1$, ce qui permet de calculer la pression p pour l'air d'après la formule $p:p_1 = (h:h_1)^{1,41}$. Cette méthode peut être justifiée théoriquement si les écarts de vitesse $(q - q_1):q_1$ sont suffisamment petits pour que l'on puisse négliger leur carré.

(1) *Comptes rendus*, **195**, 1932, p. 998; **199**, 1934, p. 632; **202**, 1936, p. 1725; *The Journal of the Royal Aeronautical Society*, Londres, **39**, 1935, p. 437; *Bulletin Scientifique et Technique du Ministère de l'Air*, **108**, Paris, 1937, p. 47-131; *Reissner Anniversary Volume, Ann Arbor*, 1949, p. 61-88.

(2) *Le Livre d'Or officiel*, Paris, 1937, p. 114.

(3) *Journal of the Aeronautical Sciences*, **4**, New-York, 1936, p. 78.

(4) *Transactions American Society of Civil Engineers*, **116**, 1951, p. 265.

(5) *Massachusetts Institute of Technology Hydrodynamics Laboratory*, Report **4**, 1950, p. 20.

E. V. Laitone (⁶) considère que la vitesse de groupe des ondes capillairo-gravifiques ne doit pas différer sensiblement de $\sqrt{gh_1}$, et obtient ainsi comme profondeur maxima admissible de l'eau 6 mm, mais il ne semble pas tenir compte du frottement dans la couche limite ni, surtout, du fait signalé déjà par Rayleigh [7] que la partie immergée de l'obstacle *dérange* l'écoulement indépendamment de la tension superficielle. Dans l'analogie hydraulique, c'est l'énergie des perturbations déterminées par le corps, immergé jusqu'au fond du bassin, et non pas par le périmètre de son intersection avec la surface libre, qui joue le rôle principal. Des profondeurs variant de 1,5 à 4 cm, et même davantage avec des modèles suffisamment grands, sont admissibles.

La figure 1 représente des réflexions régulières, sur un plan, d'ondes engendrées par un projectile en vol libre, enregistrées par P. Libessart [8]. La pression maxima se trouve au point de réflexion. Les *flèches* de la figure 2

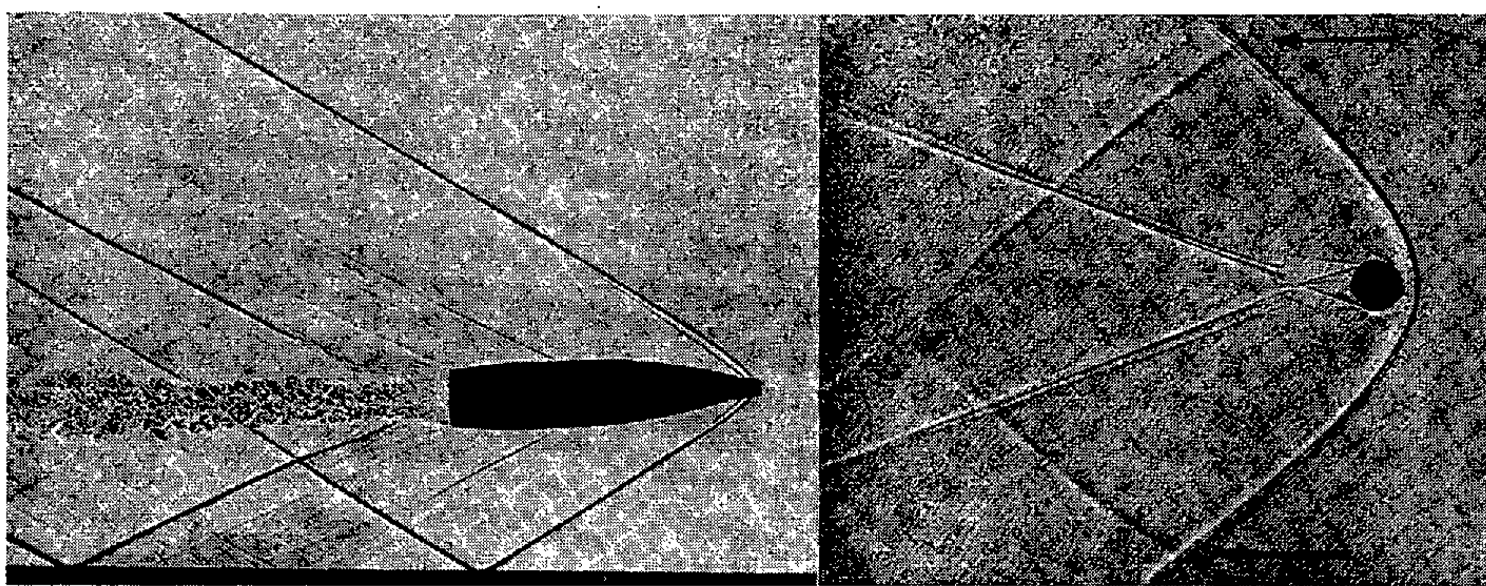


Fig. 1. Fig. 2.

attirent l'attention sur une réflexion singulière d'ondes sur une photographie obtenue par L. Santon [9] et celles de la figure 3 sur les protubérances en forme de croix, enregistrées dans ma cuve à circulation d'eau de profondeur $h_1 = 2$ cm, qui précisent la structure de ces réflexions singulières.

De pareilles singularités peuvent être interprétées théoriquement en adaptant à ce cas une théorie que j'ai développée antérieurement [10]. En conservant ses notations, on a comme équations des lignes de courant $\psi_1 = \text{const.}$ et des

---

(6) *Journal of the Aeronautical Sciences*, **19**, New-York, 1952, p. 265.

(7) H. Lamb, *Hydrodynamics*, New-York, 1945, p. 468.

(8) *Recherches et Inventions*, nº **248**, Paris, 1935, p. 145.

(9) *Publications Scientifiques et Techniques du Ministère de l'Air*, **68**, 1935, p. 52.

(10) *Comptes rendus*, **202**, 1936, p. 1889; *Publications Scientifiques et Techniques du Ministère de l'Air*, **108**, 1937, p. 44.

pressions p :

$$(1)\quad \begin{cases} x_1 = \varphi_1 + \dfrac{A}{2a}\,\mathrm{sh}\,2a\varphi_1\psi_1 \exp-(\varphi_1^2 + a^2\psi_1^2), \\ y_1 = \psi_1 + \dfrac{A}{2}\,\mathrm{ch}\,2a\varphi_1\psi_1 \exp-(\varphi_1^2 + a^2\psi_1^2), \end{cases}$$

$$(2)\quad a(p - p_1) = \rho_1 q_1^2 A(a\psi_1\,\mathrm{ch}\,2a\varphi_1\psi_1 - \varphi_1\,\mathrm{sh}\,2a\varphi_1\psi_1)\exp-(\varphi_1^2 + a^2\psi_1^2), \qquad a^2 = M^2 - 1.$$

Les lignes de courant L et les lignes de pression maxima (les crêtes des ondes) C, tracées dans la figure 4, ont été calculées d'après les équations (1) et (2) en donnant au nombre de Mach M la valeur 2 et au paramètre A la valeur



Fig. 3.

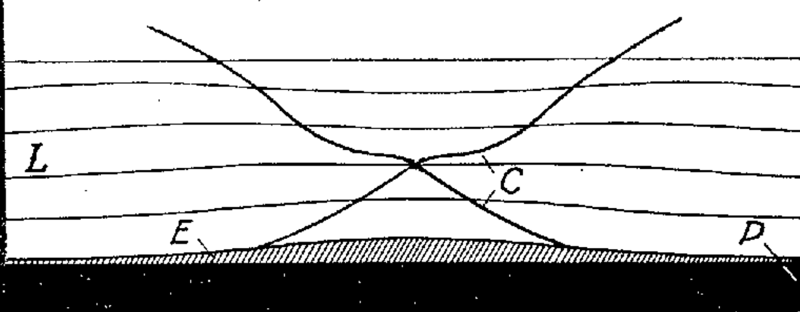


Fig. 4.

0,226. La couche limite d'eau morte E est limitée par la courbe $\psi_1 = 0$ de pression constante p_1. On voit apparaître ainsi, sur la paroi P, une singularité qui rappelle effectivement celles des figures 2 et 3.

CORRESPONDANCE.

PHYSIQUE MATHÉMATIQUE. — *Sur la possibilité de définir la largeur de bande passante à partir de la distorsion subie par un transitoire*. Note (*) de M. **Serge Colombo**, présentée par M. Louis de Broglie.

Soient : $s(t)$ la réponse à $\Upsilon(t)$, $1/Z(p)$ le facteur de transfert isomorphe. On admettra que : 1° $1/Z(p) = P(p)/Q(p)$, P étant un polynome de degré m, Q un polynome de degré $n \geq m+1$ (les coefficients de P et Q sont réels); 2° $1/Z(0) \neq 0$; 3° $p_1, \ldots, p_n$, désignant les pôles, $p'_1, \ldots, p'_m$ les racines de $1/Z(p)$, on a

$$0 < |p_1| < |p'_1|, \qquad Rp_k < 0.$$

(*) Séance du 10 août 1953.

On posera $1/Z(i\omega) = a(\omega) + ib(\omega) = A(\omega)\, e^{-i\varphi(\omega)}$. Quand $\omega \to \infty$, $a(\omega) = O(1/\omega^\nu)$, $\nu \geq 1$. De même pour $b(\omega)$.

Ω_1 désignant une quantité réelle qu'on précisera plus loin, on peut écrire

$$s'(t) = \frac{1}{2\pi}\left\{\int_{-\infty}^{-\Omega_1} e^{i\omega t}\frac{1}{Z(i\omega)}\,d\omega + \int_{-\Omega_1}^{\Omega_1} e^{i\omega t}\frac{1}{Z(i\omega)}\,d\omega + \int_{\Omega_1}^{\infty} e^{i\omega t}\frac{1}{Z(i\omega)}\,d\omega\right\}$$

$$= \frac{1}{2\pi}\int_{-\Omega_1}^{\Omega_1} e^{i\omega t}\, e^{-\log Z(i\omega)}\,d\omega + \frac{1}{\pi}\int_{\Omega_1}^{\infty}[a(\omega)\cos\omega t - b(\omega)\sin\omega t]\,d\omega.$$

Pour $|p| < |p_1|$ on a un développement de Mac Laurin

$$\log Z(p) = \alpha_0 + \alpha_1 p + \alpha_2 p^2 + \dots$$

de sorte qu'en prenant $\Omega_1 = |p_1| - \varepsilon$, ($\varepsilon > 0$ quelconque), on a

$$(A)\quad s'(t) = \frac{e^{-\alpha_0}}{\pi}\int_0^{\Omega_1}\left\{\prod_{n=1}^{\infty}[\exp(-1)^{n+1}\alpha_{2n}\omega^{2n}]\right\}\cos\left[\omega(t-\alpha_1) - \sum_{n=1}^{\infty}(-1)^{n+1}\alpha_{2n+1}\omega^{2n+1}\right]d\omega + \frac{1}{\pi}\int_{\Omega_1}^{\infty}[a(\omega)\cos\omega t - b(\omega)\sin\omega t]\,d\omega.$$

Il est possible d'obtenir un développement asymptotique de la seconde intégrale si l'on connaît $a(\Omega_1)$, $b(\Omega_1)$, ..., $a^{(s)}(\Omega_1)$, $b^{(s)}(\Omega_1)$, ...; ce développement sera de la forme

$$(B)\qquad \left\{[\cos\Omega_1 t]\sum t^{-n}P_n(\Omega_1)\right\} + \left\{[\sin\Omega_1 t]\sum t^{-n}Q_n(\Omega_1)\right\}.$$

On a vu ([1]) que Ω_1 définira la largeur de la bande passante si la réponse associée

$$(C)\qquad s_1(t) = \frac{1}{\pi}\int_{-\infty}^{t} s(t-\xi)\,\frac{\sin\Omega_1\xi}{\xi}\,d\xi$$

possède un τ_1 approximativement égal à τ; mais comme on a

$$s'_1(t) = \frac{1}{\pi}\int_0^{\Omega_1}\frac{e^{i\omega t}}{Z(i\omega)}\,d\omega,$$

(B) est un développement asymptotique de la différence $s'(t) - s'_1(t)$. Il suffit de s'assurer que celle-ci est négligeable dès que t prend des valeurs supérieures à la durée des précurseurs de $s(t)$ pour justifier le choix de Ω_1 comme largeur de bande passante.

Considérons ([2]) la quantité $e^{\alpha_0}s'_1(t+\alpha_1)$; la convergence uniforme du développement de $\log Z(p)$ dans le cercle $|p| = \Omega_1$ nous permet de fixer N_1 et N_2

([1]) Voir *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 427.

([2]) M. Cotte, *Comptes rendus*, 231, 1950, p. 117.

tels que l'égalité

$$e_{\alpha_0} s'(t+\alpha_1) = \frac{1}{\pi}\int_0^{\Omega_1}\left[\exp\sum_{n=1}^{N_1}(-1)^{n+1}\alpha_{2n}\omega^{2n}\right]\left[\cos(\omega t)-\sum_{n=1}^{N_2}(-1)^{n+1}\alpha_{2n+1}\omega^{2n+1}\right]d\omega$$

soit aussi approchée qu'on voudra. Soit M la valeur maximum atteinte par le second membre

$$\tau = \frac{1}{M}\lim_{t\to\infty} s(t) = \frac{1}{M}\lim_{p\to 0}\frac{1}{Z(p)} = \frac{e^{-\alpha_0}}{M}.$$

Les paramètres caractérisant la loi de variation de l'amplitude $A(\omega)$ sont α_2, α_4, ..., α_{2N_1}, ceux caractérisant la loi de variation de phase sont α_3, α_5, ..., α_{2N_2+1}. L'absence d'une relation simple semble indiquer qu'il faut renoncer à définir la distorsion d'un signal transitoire par son seul temps d'établissement.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude cryoscopique de solutions de fluorures simples et complexes dans le chlorure de sodium fondu.* Note (*) de M. **Georges Petit** et Mlle **Christiane Bourlange**, présentée par M. Eugène Darmois.

Ce travail a eu pour but l'étude cryoscopique de solutions de fluorures simples et complexes dans un sel fondu, non oxygéné, ne contenant aucun anion commun avec eux.

Nous avons choisi le chlorure de sodium (F 801°); constante cryoscopique trouvée : 19,4; chaleur de fusion calculée : 119 cal/g voisine de celle de Plato [1] (123,5) [*voir* aussi [2]].

Les fluorures étudiés sont ceux des métaux alcalins, alcalinoterreux, du magnésium, aluminium, ainsi que les fluorures complexes du type ($F_3Al.3FNa$) et du type $F_4M^{IV}.2FK$(M^{IV} étant le titane ou le zirconium).

Les résultats représentés par les graphiques ci-après montrent (sauf pour le fluotitanate étudié à part) :

1° A la limite de dilution accessible à l'expérience, une coupure totale pour les fluorures alcalins, puis de strontium, baryum, aluminium, et les fluorures complexes qui se comportent comme un mélange non combiné des deux fluorures constituants.

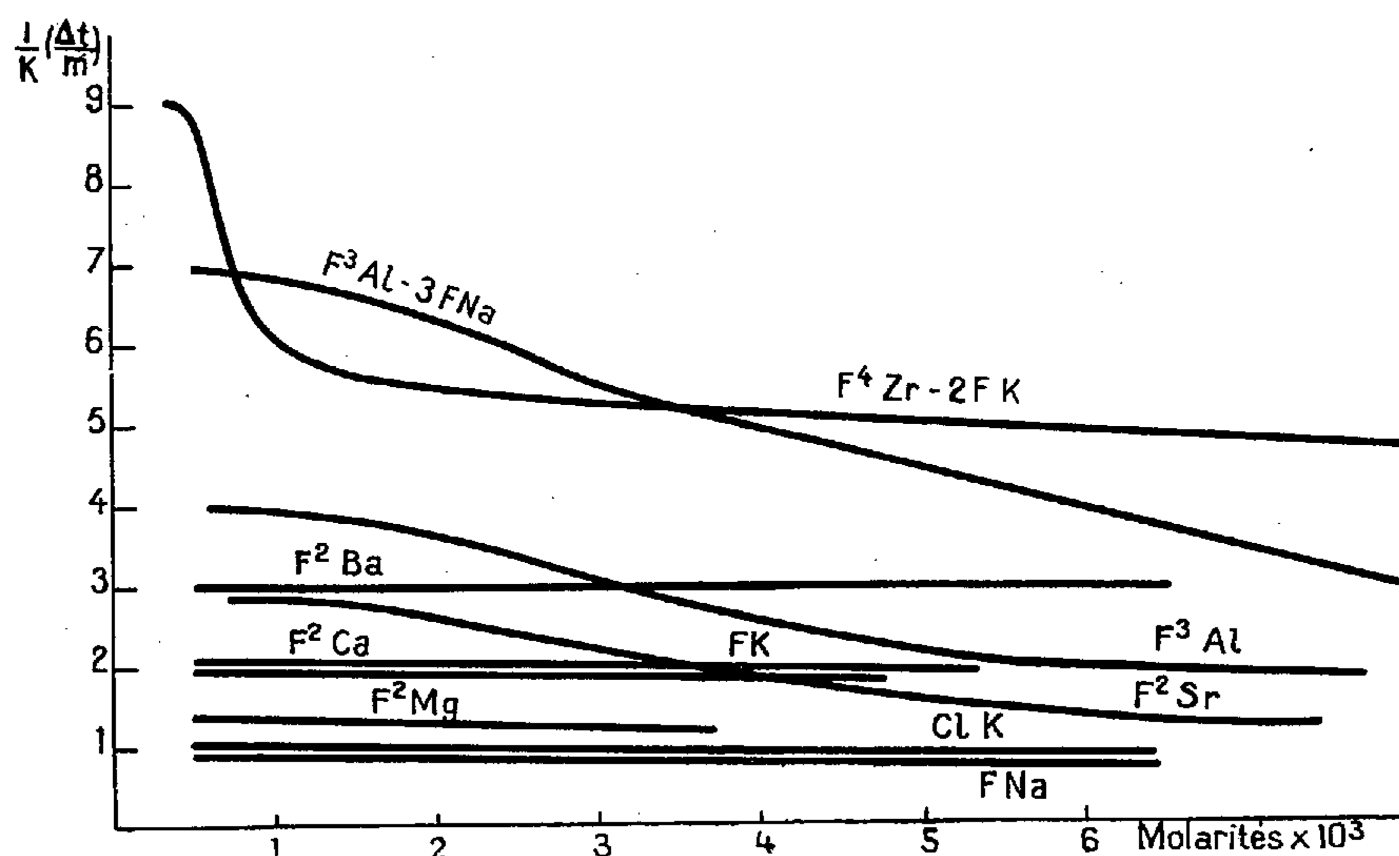
La coupure complète ne s'observant pas pour ceux de magnésium et calcium, sans qu'il soit exclu une possibilité d'un tel clivage pour de plus grandes dilutions inaccessibles à l'expérience.

(*) Séance du 15 juillet 1953.

(1) *Z. Phys. Chem.*, 55, 1906, p. 737.

(2) Zemczuzny et Rambach, *Z. anorg. Chem.*, 65, 1909, p. 424.

2° Pour des dilutions élevées mais non limites, l'horizontalité de la courbe cryoscopique correspondant au nombre maximum d'ions, pour les fluorures alcalins et de baryum. Les autres courbes s'affaissant plus ou moins rapidement suivant la positivité du métal. Dans le cas des fluorures doubles, la cryolithe donne une courbe décroissant régulièrement alors que le fluozirconate de potassium montre un ralentissement, presque un palier pour cinq particules.



Courbes cryoscopiques de fluorures dissous dans le chlorure de sodium (molarités) $m \times 10^3$. $(1/k)$ $(\Delta t/m)$ représente à la limite le nombre de particules données par la molécule coupée.

Suivant notre hypothèse fondamentale ([3]) postulant que dans un milieu sel fondu, ne se révèle qu'une interaction covalentielle, cet affaissement est dû à un regroupement mettant en évidence chez les fluorures à courbes décroissantes une telle interaction entre le fluor et le métal, donc sans doute dans la liaison ([4]). La courbe cryoscopique permettant de calculer l'énergie, en présence du solvant, de la liaison dont le caractère ionique ne se manifeste point, c'est-à-dire la différence entre l'énergie de rupture du lien rendu uniquement covalentiel dans la molécule isolée, et l'énergie de même nature des liaisons des ions du corps dissous avec les ions du solvant, que nous pourrons considérer comme une énergie de solvatation ([5]).

Ce lien non purement ionique entre le fluor et certains métaux doit se

---

([3]) G. Petit, *Rev. Gén. d. Sci.*, 58, 1951, p. 324; *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 1281; *J. Phys. Rad.* (sous presse).

([4]) L. Pauling, *La nature de la liaison chimique et la structure des molécules et des cristaux*, Presses universitaires de France.

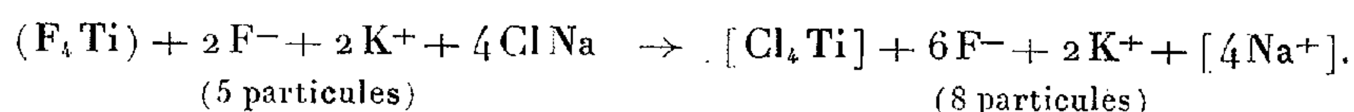
([5]) E. Darmois, *Bull. Soc. franç. Électr.* (7), 1, n° 4, 1951.

retrouver, quoique perturbé, dans la maille cristalline, ce qui serait en accord avec l'insolubilité élevée de nombreux fluorures et peut-être aussi la formation aisée de complexes, faisant admettre plus aisément un résultat cryoscopique de prime abord surprenant.

Chez les fluorures doubles, l'absence de tout palier indique pour la cryolithe un regroupement non seulement en fluorure d'aluminium mais en ions complexes $(AlF_6)^{\equiv}$, alors que pour le fluozirconate un ralentissement de chute vers cinq particules révèle suivant nous une prépondérance du système $(F_4Zr) + 2F^- + 2K^+$ (5 particules) évoluant vers $4F^- + Zr^{IV} + 2F^- + 2K^+$ par dilution. (9 particules).

Notons la différence d'allures des courbes décroissantes obtenues dans le chlorure de sodium avec les horizontales trouvées par Zarzycki en milieu boraté ([6]), ce qui suivant nous s'explique par la formation de particules oxymétalliques, par action sur les ions métalliques, d'ions oxygénés en excès décelés par cet auteur dans ce milieu salin fondu. Le fluorure complexe se comportant comme un mélange de fluorure alcalin et d'oxyde métallique en présence d'un excès d'ions $O^=$.

Quant au fluotitanate, il donne des résultats non reproductibles. La courbe cryoscopique s'affaisse certainement jusqu'à la valeur de cinq ou six particules environ; mais pour une concentration initiale donnée, *la dépression thermique augmente en fonction du temps;* ce que nous expliquons par un départ lent, non de fluorure car la dépression thermique décroîtrait vers quatre particules mais de tétrachlorure volatil suivant l'équation



$$\underset{\text{(5 particules)}}{(F_4Ti) + 2F^- + 2K^+} + 4ClNa \rightarrow \underset{\text{(8 particules)}}{[Cl_4Ti] + 6F^- + 2K^+ + [4Na^+]}.$$

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude de l'onctuosité des lubrifiants paraffiniques et naphténiques en milieu* SO_2. Note (*) de M. **Grégoire Volovick**, transmise par M. René Thiry.

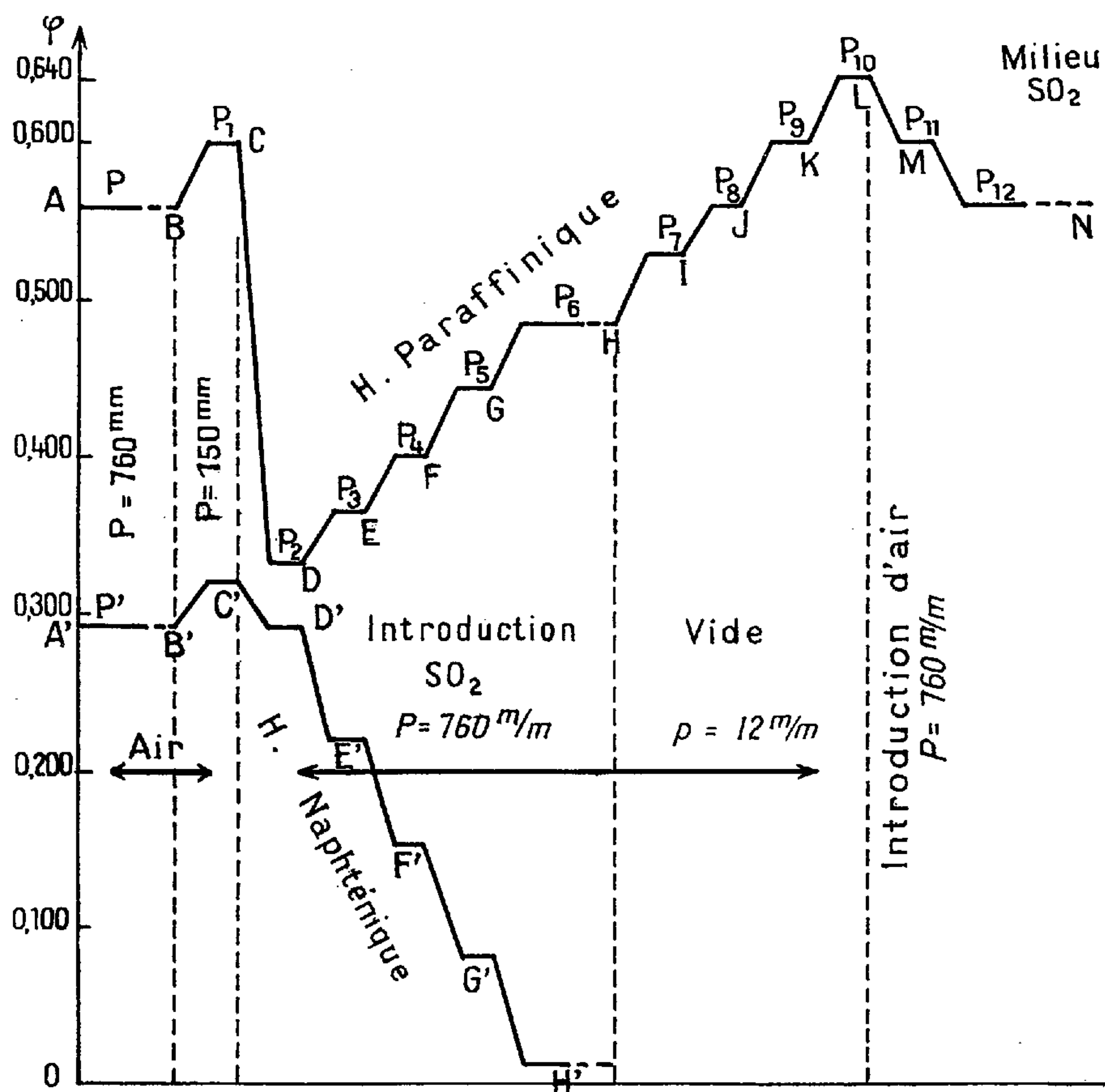
Résultats d'essais relatifs à l'étude comparative de l'onctuosité de certains lubrifiants en milieu SO_2.

Nous avons étudié comparativement les variations de l'onctuosité d'une huile spéciale paraffinique et d'une huile naphténique (désignations industrielles) en présence de SO_2 à l'aide de l'onctuosimètre de Charron, légèrement modifié par l'adjonction d'un enregistreur automatique des tensions des dynamomètres.

([6]) Zarzycki, *Thèse Doctorat ès sciences physiques*, Paris.

(*) Séance du 3 août 1953.

Cet appareil permet de définir un coefficient de frottement f en présence du lubrifiant et l'onctuosité φ de celui-ci est donnée par la formule $\varphi = (F - f)/F$, F étant le coefficient de frottement à sec ([1]).



Courbes schématiques des variations de φ.

Les valeurs de φ sont données exactement d'après l'échelle de l'axe $o\varphi$; par contre nous nous sommes bornés à donner l'aspect schématique des diagrammes sans chercher à représenter les temps qui séparent les différents paliers, ni la durée de ceux-ci.

Comme nous l'avons constaté dans nos études antérieures ([2]), pour des conditions déterminées de l'expérience, l'onctuosité varie, à partir de la mise en marche de l'appareil, d'une façon continue, mais avec des paliers correspondant à des périodes pendant lesquelles elle est constante. Au bout d'un temps assez long, on arrive à un palier définitif sur lequel la valeur de φ se stabilise. L'allure

([1]) *Voir* G. Volovick. Groupement français pour le développement des recherches aéronautiques. Note technique n° 23.

([2]) *Comptes rendus*, **227**, 1948, p. 1354.

du phénomène sera caractérisée par un schéma où le temps t est porté en abscisse et l'onctuosité en ordonnée.

Précisons maintenant les circonstances de l'expérience faite sur l'huile paraffinique.

L'appareil a été mis en marche dans l'air à la pression de 760 mm et on a attendu la stabilisation qui s'est faite sur le palier P. Nous avons alors abaissé la pression à 150 mm; ceci a entraîné une augmentation de φ avec stabilisation sur le palier P_1. Nous avons ensuite rétabli la pression de 760 mm par introduction de SO_2. On constate alors une chute très rapide de φ qui remonte ensuite par une suite de paliers et se stabilise enfin sur le palier P_6. Une fois cette stabilisation obtenue, nous avons évacué le SO_2 à une pression de 12 mm ce qui a entraîné une nouvelle croissance de φ par étapes avec stabilisation sur le palier P_{10}. On a enfin rétabli la pression de 760 mm en laissant rentrer de l'air et on a retrouvé un palier définitif P_{12}, exactement au niveau du palier P qui avait servi de point de départ ([3]).

L'huile naphténique, soumise aux mêmes conditions d'expérience, donne un phénomène entièrement différent. Dès l'introduction de SO_2 la décroissance de φ s'amorce, mais elle se poursuit toujours dans le même sens par paliers successifs. En 15 minutes, nous avons obtenu un palier P_6 correspondant à $\varphi = 0{,}06$, c'est-à-dire à un coefficient de frottement lubrifié presqu'égal au coefficient de frottement solide. Nous avons dû arrêter l'expérience dont la poursuite eut risqué de détériorer l'appareil. Cette différence de comportement provient du fait que l'huile naphténique est décomposée par SO_2, ce qui est en accord avec nos précédentes recherches ([2]). Pour l'huile paraffinique, cette décomposition n'a pas lieu; la chute de φ au moment de l'introduction de SO_2 doit tenir à l'adsorption du gaz par le cylindre, puis peu à peu l'huile se substitue en partie au SO_2.

Cette substitution est favorisée par l'action du vide établi postérieurement et l'épilamen tend de plus en plus à être constitué uniquement par des molécules d'huile, d'où l'augmentation ultérieure de φ.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Les synthèses chimiques consécutives à l'action des agents physiques peroxydasiques (rayons X, rayons ultraviolets ou ultrasons).* Note (*) de M. **Jean Loiseleur**, présentée par M. Antoine Lacassagne.

Les molécules organiques de faible poids moléculaire, soumises à l'action d'un agent physique peroxydasique (rayons X, rayons ultraviolets ou ultrasons), se transforment d'abord en peroxydes et deviennent, grâce à l'instabilité de ces derniers, susceptibles de réaliser des synthèses chimiques par condensation avec une autre molécule.

([3]) *Comptes rendus*, **234**, 1952, p. 916.

(*) Séance du 10 août 1953.

D'après une Note précédente (1), l'effet des rayons X sur une molécule organique dépend de la masse de cette molécule : pour les molécules simples et de faible poids moléculaire, l'irradiation entraîne une action de condensation moléculaire et de synthèse. L'expérience montre que cette action est générale et commune à tous les agents physiques peroxydasiques, tels que les rayons X, les rayons ultraviolets ou les ultrasons, ces derniers beaucoup plus faiblement.

1. Deux conditions sont requises : *a*. l'oxygène doit être présent de façon à pouvoir être activé; *b*. la molécule qui va être ainsi peroxydée doit posséder un faible poids moléculaire. Dès lors, cette molécule peroxydée se prête, grâce à l'instabilité du radical-peroxyde, à des condensations moléculaires et à des synthèses en milieux aqueux, conformément à la réaction exposée précédemment et qui prend maintenant une signification générale.

2. Tandis que, pour les rayons X, l'action s'effectue en deux phases successives et bien distinctes (radio-oxydation primaire et condensation) les deux phases sont presque confondues, quand il s'agit des rayons ultraviolets. Par exemple : *a*. le mélange à volume égal d'α-naphtol et de diméthyl-*p*-phénylénediamine (en solution à $C = M/100$ dans HCl $M/10$ et en présence de SO_4Cu $250\,\gamma/cm^3$) se recouvre, en quelques minutes et au cours même de l'irradiation, d'aiguilles bien cristallisées de bleu d'indophénol, solubles en milieu alcalin. L'irradiation est faite avec une source PH 300 placée à 3 cm au-dessus de la surface de la solution; *b*. dans les mêmes conditions, le mélange de diméthyl-*p*-phénylènediamine et de *m*-toluylènediamine se transforme en bleu de toluylène.

L'action des ultrasons est beaucoup plus faible : agissant sur le mélange de *p*-phénylènediamine et de H_2S, ils permettent la formation du violet de Lauth, mais d'une façon beaucoup moins marquée qu'avec les agents précédents.

3. La seule différence entre les résultats obtenus avec ces différents agents physiques réside dans le bilan énergétique qui est représenté par le rapport entre la dépense d'énergie totale et l'intensité de la réaction de synthèse. Ce bilan est plus favorable avec les rayons ultraviolets qu'avec les rayons X.

En résumé, ces agents physiques présentent l'intérêt de réaliser, en milieu aqueux, des synthèses qui resteraient impossibles sans l'intervention des peroxydes. Une telle action pourrait expliquer la genèse biochimique par l'intervention des rayonnements ultraviolets et cosmiques.

---

(1) A. Lacassagne et J. Loiseleur, *Comptes rendus*, **237**, 1953, p. 419.

RADIOCRISTALLOGRAPHIE. — *Intensité des rayons X diffractés par des cristaux à empilement compact hexagonaux et cubiques avec des « erreurs d'empilement, de croissance et de déformation ».* Note (*) de M. **Rudolf Gevers**, transmise par M. Charles Mauguin.

L'intensité des faisceaux de rayons X diffractés par des cristaux à empilement compact, présentant des « erreurs d'empilement », a été calculée, en admettant des hypothèses différentes, par différents auteurs (1), (2), (3), (4), (5), (6).

Kakinoki et Komura (6) ont généralisé la méthode de Hendricks et Teller (1), et l'appliquent aux cristaux à empilement compact présentant des « erreurs de croissance ». Nous calculerons ici l'intensité diffractée par des cristaux à empilement compact hexagonal (ou cubique) dans le cas où des « erreurs » du type « croissance » et du type « déformation » sont présentes en même temps. Ce résultat, obtenu par la méthode généralisée de Hendricks et Teller (1) peut aussi être trouvé à l'aide de la méthode de Wilson (2) (7).

Si α (ou $1-\alpha$) et β sont respectivement les probabilités qu'une couche soit une « erreur de croissance » et une « erreur de déformation », nous avons : (X' : erreur de déformation) [Gevers (7)] :

$$X(X') \rightarrow h(c) \text{ prob. } (1-\alpha)(1-\beta);\quad X(X') \rightarrow c'(h') \text{ prob. } (1-\alpha)\beta,$$
$$X(X') \rightarrow c(h) \text{ prob. } \alpha(1-\beta);\quad X(X') \rightarrow h'(c') \text{ prob. } \alpha\beta,$$

où $h(c)$ veut dire que la nouvelle couche sera arrangée avec les deux précédentes d'une manière hexagonale (cubique).

La matrice fondamentale **P** de la théorie est alors :

	A /B\ A′		A′ /C\ A		B /C\ B′		B′ /A\ B		C /A\ C′		C′ /B\ C	
B<A							$\alpha\beta$	$(1-\alpha)(1-\beta)$	$\alpha(1-\beta)$	$\beta(1-\alpha)$		
B<A′							$\beta(1-\alpha)$	$\alpha(1-\beta)$	$(1-\alpha)(1-\beta)$	$\alpha\beta$		
C<A′							$\alpha\beta$	$(1-\alpha)(1-\beta)$	$\alpha(1-\beta)$	$\beta(1-\alpha)$		
C<A							$\beta(1-\alpha)$	$\alpha(1-\beta)$	$(1-\alpha)(1-\beta)$	$\alpha\beta$		
C<B	$\alpha(1-\beta)$	$\beta(1-\alpha)$									$\alpha\beta$	$(1-\alpha)(1-\beta)$
C<B′	$(1-\alpha)(1-\beta)$	$\alpha\beta$									$\beta(1-\alpha)$	$\alpha(1-\beta)$
A<B′	$\alpha(1-\beta)$	$\beta(1-\alpha)$									$\alpha\beta$	$(1-\alpha)(1-\beta)$
A<B	$(1-\alpha)(1-\beta)$	$\alpha\beta$									$\beta(1-\alpha)$	$\alpha(1-\beta)$
A<C			$\alpha\beta$	$(1-\alpha)(1-\beta)$	$\alpha(1-\beta)$	$\beta(1-\alpha)$						
A<C′			$\beta(1-\alpha)$	$\alpha(1-\beta)$	$(1-\alpha)(1-\beta)$	$\alpha\beta$						
B<C′			$\alpha\beta$	$(1-\alpha)(1-\beta)$	$\alpha(1-\beta)$	$\beta(1-\alpha)$						
B<C			$\beta(1-\alpha)$	$\alpha(1-\beta)$	$(1-\alpha)(1-\beta)$	$\alpha\beta$						

(*) Séance du 10 août 1953.

(1) S. Hendricks et E. Teller, *Journ. Chim. Phys.*, 10, 1942, p. 147.

(2) A. J. C. Wilson, *Proc. Roy. Soc.*, A 180, 1942, p. 277.

(3) H. Jagodzinski, *Acta Cryst.*, 2, 1949, p. 208.

(4) R. Gevers, *Acta Cryst.*, 5, 1952, p. 518.

(5) M. S. Paterson, *Journ. Appl. Phys.*, 23, 1952, p. 805

(6) J. Kakinoki et Y. Komura, *Journ. Inst. Polytech.*, Osaka, 2, 1951, p. 1 ; 3, 1952, p. 1 ; 3, 1952, p. 35. *J. Phys. Soc.*, Japan. 1, 1952, p. 30.

(7) R. Gevers (sous presse).

Donc :

$$\mathbf{P}=\begin{pmatrix} \mathbf{0} & \mathbf{UAU} & \mathbf{A} \\ \mathbf{A} & \mathbf{0} & \mathbf{UAU} \\ \mathbf{UAU} & \mathbf{A} & \mathbf{0} \end{pmatrix}, \qquad \text{si} \quad \mathbf{A}=\begin{pmatrix} \boldsymbol{\alpha\beta} & \mathbf{0} \\ \boldsymbol{\alpha\beta} & \mathbf{0} \end{pmatrix},$$

$$\boldsymbol{\alpha}=\begin{pmatrix} \alpha & 1-\alpha \\ 1-\alpha & \alpha \end{pmatrix}, \qquad \boldsymbol{\beta}=\begin{pmatrix} 1-\beta & 0 \\ 0 & \beta \end{pmatrix}, \qquad \mathbf{U}=\begin{pmatrix} \mathbf{0} & \mathbf{u} \\ \mathbf{u} & \mathbf{0} \end{pmatrix}, \qquad \mathbf{u}=\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}.$$

P est du même type que celle de la théorie de Kakinoki et Komura ([6]), mais la matrice **A** diffère de leur type. Dès lors on a

$$\mathbf{P}^n \text{ sera du type } \begin{pmatrix} \mathbf{X}_n & \mathbf{UY}_n\mathbf{U} & \mathbf{Y}_n \\ \mathbf{Y}_n & \mathbf{X}_n & \mathbf{UY}_n\mathbf{U} \\ \mathbf{UY}_n\mathbf{U} & \mathbf{Y}_n & \mathbf{X}_n \end{pmatrix}, \qquad \mathbf{UX}_n\mathbf{U}=\mathbf{X}_n.$$

On peut mettre

$$\mathbf{HX}_n=\begin{pmatrix} \mathbf{x}_n & \mathbf{x}_n\mathbf{u} \\ » & » \end{pmatrix}, \qquad \mathbf{HY}_n=\begin{pmatrix} \mathbf{y}_n^{(1)} & \mathbf{y}_n^{(2)} \\ » & » \end{pmatrix}, \qquad \mathbf{H}=\mathbf{MW}(\mathbf{h}=\mathbf{m}\boldsymbol{\omega})$$

$$\mathbf{M}=\begin{pmatrix} \mathbf{m} & \mathbf{m} \\ \mathbf{m} & \mathbf{m} \end{pmatrix}, \qquad \mathbf{m}=\begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix}, \qquad \mathbf{W}=\begin{pmatrix} \boldsymbol{\omega} & \\ & \mathbf{u}\boldsymbol{\omega}\mathbf{u} \end{pmatrix}, \qquad \boldsymbol{\omega}=\begin{pmatrix} f & \\ & 1-f \end{pmatrix}$$

f la probabilité d'avoir une couche qui n'est pas une « erreur de déformation ».

On obtient

$$\mathbf{x}_n+\mathbf{y}_n^{(1)}+\mathbf{y}_n^{(2)}\mathbf{u}=\mathbf{h}, \qquad \mathbf{x}_n=\mathbf{y}_{n-1}^{(1)}\mathbf{u}\boldsymbol{\alpha\beta}+\mathbf{y}_{n-1}^{(2)}\mathbf{u}\boldsymbol{\alpha\beta}, \qquad \mathbf{y}_n^{(1)}=\mathbf{x}_{n-1}\boldsymbol{\alpha\beta}+\mathbf{x}_{n-1}\mathbf{u}\boldsymbol{\alpha\beta}$$

ou après élimination, $\mathbf{x}_{n+2}+\mathbf{x}_{n+1}\boldsymbol{\alpha\beta}+\mathbf{x}_n(\boldsymbol{\alpha\beta}+\mathbf{u}\boldsymbol{\alpha\beta})(\boldsymbol{\alpha\beta}-\mathbf{u}\boldsymbol{\alpha\beta})=\mathbf{h}\boldsymbol{\alpha\beta}$. On peut prouver qu'une solution particulière est

$$\mathbf{x}_n^0=\frac{1}{3}\mathbf{h}. \tag{1}$$

Si l'on met $\mathbf{x}_n=\mathbf{x}^n\mathbf{ma}\left[\mathbf{a}=\begin{pmatrix} a_1 & \\ & a_2 \end{pmatrix}\right]$, on obtient comme équation caractéristique pour la solution générale de l'équation différentielle homogène : det. $\mathbf{C}=0$, si $\mathbf{C}=x^2\mathbf{1}+x\boldsymbol{\alpha\beta}+(\boldsymbol{\alpha\beta}+\mathbf{u}\boldsymbol{\alpha\beta})(\boldsymbol{\alpha\beta}-\mathbf{u}\boldsymbol{\alpha\beta})$ ou après calcul

$$x^2+\alpha x+(2\alpha-1)[1-3\beta(1-\beta)]=0. \tag{2}$$

En tenant compte de (1), (2) et de $\mathbf{x}_0=\mathbf{h}$, $\mathbf{x}_1=\mathbf{0}$, on obtient pour l'intensité diffuse

$$\mathrm{D}=\mathrm{NVV}_0^{\star}\frac{\{3\alpha(1-\alpha)+3(2\alpha-1)^2\beta(1-\beta)[2-3\beta(1-\beta)]\}+3(2\alpha-1)\beta(1-\beta)\cos\varphi}{\left\{\begin{array}{l}\{(2-4\alpha+5\alpha^2)-3(2\alpha-1)^2\beta(1-\beta)[2-3\beta(1-\beta)]\} \\ \quad +2\alpha[2\alpha-3(2\alpha-1)\beta(1-\beta)]\cos\varphi+2(2\alpha-1)[1-3\beta(1-\beta)]\cos 2\varphi\end{array}\right\}}$$

$$\left[\varphi=\frac{2\pi}{\lambda}\vec{a}_3(\vec{s}-\vec{s}_0)\right].$$

SÉDIMENTATION. — *Influence de la salinité et de la température sur la vitesse de sédimentation dans les eaux de l'estuaire de la Loire*. Note (*) de MM. **Léopold Berthois**, **Patrick Chatelin** et **Alain Marcou**, transmise par M. Albert Michel-Lévy.

Dans l'estuaire de la Loire, la sédimentation est accélérée par la présence de l'eau de mer. Un abaissement de la température des eaux à 5-7° annihile l'accélération due à la chlorinité. L'observation microscopique de la sédimentation a permis de préciser la forme et la granulométrie des particules.

Dans une première série d'expériences, nous avons étudié la sédimentation de matières en suspension dans les eaux de la Loire à 16-17°C en présence de quantités variables d'eau de mer.

Toutes les mesures ont été faites par un procédé néphélométrique ([1]), ([2]). Un tel procédé peut être employé si l'étalonnage de l'appareil est effectué à l'aide des mêmes sédiments ([3]) en fonction du rapport lumière diffusée/lumière transmise.

Dans toutes nos expériences, nous avons mesuré ce rapport dans une tranche d'eau d'épaisseur constante (26 mm) située à 26 mm de la surface du liquide dans des cuves parallélépipédiques de mêmes dimensions, remplies de façon identique.

Les valeurs mesurées représentent donc, en fonction du temps, les variations de la turbidité de cette tranche d'eau.

L'eau douce provenait de Basse-Indre et Chantenay, l'eau de mer avait été prélevée en flot, au phare des Charpentiers (chlorinité : 33,696 ‰).

Nous avons comparé les vitesses de sédimentation en eau douce avec les vitesses de sédimentation des mélanges ayant les chlorinités suivantes en grammes pour 1000 : 17,667, 12,870, 6,610, 2,983 et 1,287.

Il n'y a pratiquement pas de différences entre les vitesses de sédimentation lorsque la chlorinité varie de 17,667 à 6,610 ‰, que l'eau de mer soit filtrée ou non.

La courbe de sédimentation en eau douce est une hyperbole d'équation

$$(x+1,38)(y-100)=-540.$$

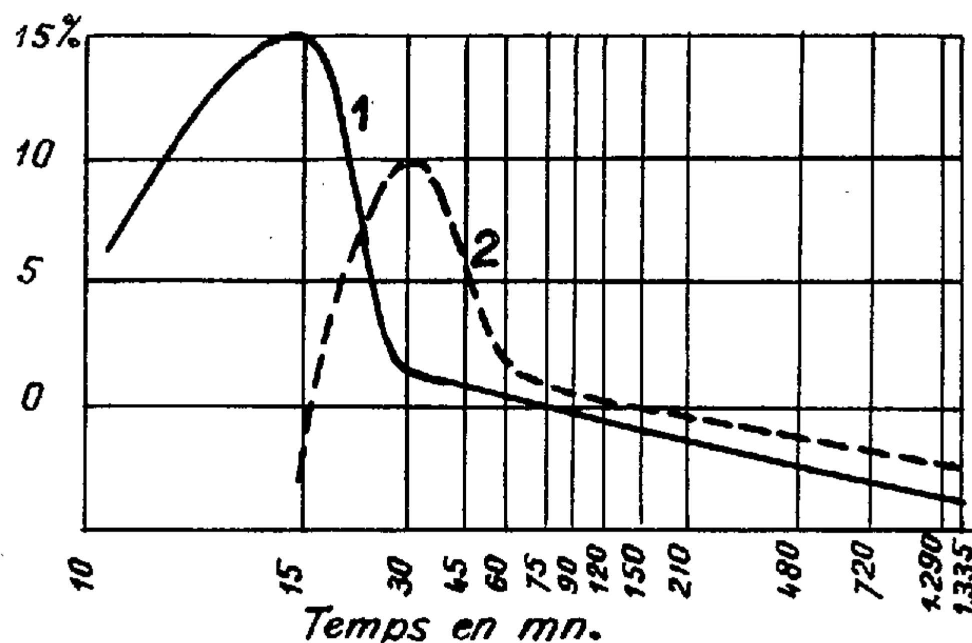
Les résultats exprimés par ces courbes montrent que, pour une chlori-

(*) Séance du 10 août 1953.
([1]) A. Boutaric, *Rev. Opt.*, 1932, p. 145-155.
([2]) S. Meriaux, *Comptes rendus*, **233**, 1952, p. 1488.
([3]) M. Sainclivier et L. Berthois, *Comptes rendus*, **236**, 1953, p. 621.

nité 6,610 ‰, la fraction déposée est supérieure de 15 % à celle qui se serait déposée en eau douce pendant la même période de 15 mn.

Pour une chlorinité de 1,287 ‰, le gradient maximum a lieu après 30 mn de sédimentation et atteint 10 %.

La sédimentation en eau salée étant plus complète que celle produite en eau douce pendant la durée des expériences, les gradients des pourcentages prennent des valeurs négatives après 90 et 150 mn de dépôt.



——— Gradients des pourcentages successifs d'un sédiment déposé en eau douce, puis avec apport d'eau de mer (chlorinité 6,610 ‰).

------------ Autre expérience dans laquelle la chlorinité est seulement de 1,287 ‰.

L'observation microscopique de la sédimentation a été faite dans un tube vertical de 600 mm de longueur et de 50 mm de diamètre. Des fenêtres ont été aménagées à 200, 400, 500 et 550 mm de la partie supérieure. Ce dispositif a permis de mesurer les particules au micromètre oculaire pendant leur sédimentation, après des temps variant de 1 à 270 mn.

L'observation directe des dimensions confirme l'accélération de la vitesse de sédimentation en présence d'eau salée. Elle a, en outre, montré que les particules qui sédimentent en eau douce constituent des agrégats très lâches à formes capricieuses qui peuvent atteindre 1500 μ. Les courbes granulométriques construites par fenêtre, pour chaque période d'observation, montrent que les agrégats de grande taille sont beaucoup plus rares en milieu salé qu'en eau douce. En eau salée, les particules sont plus serrées et les agrégats ont des formes régulières.

Dans une deuxième série d'expériences, nous avons étudié la sédimentation dans une enceinte maintenue à la température de 5-7° C (voisine de celle de la Loire en hiver). L'abaissement de la température annihile complètement l'accélération due à la chlorinité. Les courbes des gradients de sédimentation

à 17 et 5° C en eau douce ou salée sont superposables. La sédimentation est d'abord ralentie dans les eaux froides avec un gradient maximum de 10 % à 45 mn, ensuite la sédimentation s'accélère et le dépôt reprend un rythme normal après 90 mn.

La séance est levée à 16 h 15.

L. B.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

OUVRAGES REÇUS PENDANT LES SÉANCES DE JUILLET 1953.

First cape catalogue of stars for the equinox of 1950-0. *Catalogue of* 5070 *fundamental and boss stars*, compiled from observations made with the reversible transit circle at the Royal observatory, Cape of Good Hope in the years 1936-1944, under the direction of J. JACKSON. London, Her Majesty's stationery office, 1953; 1 fasc. 30,5 cm.

The value of tomography in examination of the intrapulmonary bronchi, by HERMAN LODIN, in *Acta radiologica*. Supplementum 101. Stockholm, 1953; 1 vol. 25 cm.

J. J. Houton La Billardière (1755-1834). *Sa vie, son œuvre. Un grand voyageur-naturaliste normand*, par AUGUSTE CHEVALIER. Extrait de la *Revue internationale de botanique appliquée et d'agriculture tropicale*, vol. XXXIII, 1953; 1 fasc. 24,5 cm.

De la neige qui tombe à l'eau qui coule, par AIMÉ COUTAGNE. Paris, Société hydrotechnique de France, 1951; 1 fasc. 29,5 cm.

Annuaire hydrologique de l'Algérie. Année 1947-1948. *Contribution à l'étude de l'écoulement en Algérie*, par AIMÉ COUTAGNE. Alger, Service central des études générales et grands travaux. Bureau des études scientifiques; 1 fasc. 27 cm.

Quelques considérations générales sur la nature, les possibilités et les modalités des prévisions en hydrologie fluviale, par AIMÉ COUTAGNE. Extrait de l'*Annuaire hydrologique de France*. Paris, Société hydrotechnique de France, 1948; 1 fasc. 27 cm.

L'évaporation des surfaces d'eau naturelles, par AIMÉ COUTAGNE. Extrait des *Procès-verbaux* des séances de l'Assemblée générale d'Oslo (19-28 août 1948) de l'*Union géodésique et géophysique internationale*; 1 feuillet 27 cm.

Analyse des données expérimentales concernant l'hydrologie fluviale. Classifications des études hydrologiques et des prévisions qui en résultent, par AIMÉ COUTAGNE. Extrait des *Conférences scientifiques des Nations unies pour la conservation et l'utilisation des ressources naturelles*, Section *Water* 1 *b*, 1949; 1 fasc. 32 cm.

Étude des caractéristiques et des corrélations ou covariations hydrométéorologiques d'un bassin fluvial, illustrée par un cas concret : la Tamise à Teddington, par AIMÉ COUTAGNE. Extrait du Tome III, de l'*Association internationale d'hydrologie scientifique de l'Union géodésique et géophysique internationale, Assemblée générale de Bruxelles*, 1951; 1 fasc. 27 cm.

Méthodes pour déterminer le débit de crue maximum qu'il est possible de prévoir pour un barrage et pour lequel le barrage doit être établi, par AIMÉ COUTAGNE. Extrait du *Quatrième congrès des grands barrages*, New Dehli, 1951; 1 fasc. 23 cm.

Initiation mathématique à l'hydrologie fluviale, par AIMÉ COUTAGNE. Extrait de *La Houille blanche*, n° 2, 1952, Grenoble; 1 fasc. 29,5 cm.

Extraits de la *Revue générale de l'hydraulique*, n° 46, 1948. *L'évaporation des surfaces d'eau naturelles*, n° 50, 1949. *En marge de quelques documents récents concernant l'hydrologie algérienne*, n° 63, 1951. *Étude hydrométéorologique du bassin du Fier*, par AIMÉ COUTAGNE. Paris, 3 fasc. 29 cm.

Extraits de *La Houille blanche*, n° 3, 1948 : *Météorologie et hydrologie. Étude générale des débits et des facteurs qui les conditionnent.* 1re partie : *Corrélations pluvio-fluviales annuelles ou étude comparative de la pluviosité et de l'hydraulicité annuelles des précipitations et des débits annuels d'un bassin hydrographique*, n° 5, 1948; 2e partie : *Les variations de débit en période non influencée par les précipitations. Le débit d'infiltration. Corrélations fluviales internes*, n° 2, 1949; 3e partie : *Corrélations et prévisions nivo-fluviales*, n° 1, 1950; 4e partie : *Étude générale des variations de débit en fonction des facteurs qui les conditionnent*, n° 4, 1951; 5e partie : *Periodicity and forecasts*, n° spécial A, 1951; 6e partie : *Des covariations interfluviales*, par AIMÉ COUTAGNE. 6 fasc. 29,5 cm.

Grandes encyclopédies industrielles J.-B. Baillière. Encyclopédie minière et métallurgique. Directeur : Léon Guillet. *La fabrication des ferro-alliages. Fontes électriques et métaux spéciaux*, par AIMÉ COUTAGNE. Paris, J.-B. Baillière et fils, 1924; 1 vol. 23 cm.

(*A suivre.*)



ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 24 AOUT 1953.

PRÉSIDENCE DE M. GABRIEL BERTRAND.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. le **MINISTRE DE L'ÉDUCATION NATIONALE** adresse ampliation du décret, en date du 1er août 1953, portant approbation de l'élection que l'Académie a faite de M. **LOUIS NÉEL**, pour occuper, dans la Section des Membres non résidants, la place vacante par le décès de M. *Jules Haag*.

M. le **PRÉSIDENT**, souhaite la bienvenue à M. **BINYAMIN AMIRA**, Professeur à l'Université de Jérusalem, Rédacteur du *Journal d'Analyse mathématique*, qui assiste à la séance.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Quelques précisions concernant la chimie des α-méthylcyclohexanols stéréoisomères*. Note de M. **RAYMOND CORNUBERT**, Mme **MONIQUE LAFONT-LEMOINE** et M. **KEYVAN NADJME-ABADI**.

Il est possible de passer de l'alcool *trans* à l'alcool *cis* sous l'influence du sodium, c'est-à-dire qu'on peut réaliser l'étape inverse de celle décrite par Vavon sous la même influence et dans les mêmes conditions.

Vavon, Mlle Perlin et Horeau (1) ont établi que l'α-méthylcyclohexanol obtenu par hydrogénation au platine en milieu acétochlorhydrique, alcool qu'ils ont appelé *cis*, chauffé à 180° avec du sodium pendant une quinzaine d'heures, se transpose « en grande partie » en l'isomère *trans* isolable par réduction de l'α-méthylcyclohexanone par le sodium et l'alcool absolu. Jusqu'à quel

---

(1) *Bull. Soc. chim.*, 51, 1932 (4), p. 648.

point cette inversion se produit-elle ? Vavon et Anziani [2] disent : « L'isomérisation semble, sinon complète, du moins fortement avancée puisque dans tous les cas étudiés (maints α-alcoylcyclohexanols et cyclopentanols *cis*), les dérivés du produit isomérisé se sont montrés après purification, différents de ceux de l'alcool initial ».

Par ailleurs Hückel [3] s'exprime ainsi : « A l'état d'alcoolate les deux stéréoisomères (d'alcoylcyclanols) se transposent l'un dans l'autre jusqu'à un équilibre qui est généralement massivement en faveur de l'un d'eux. Les alcools *trans* apparaissent ainsi comme les isomères les plus stables ce qui est en accord avec les chaleurs de combustion ». Cependant, sauf erreur de notre part, nous n'avons pas trouvé, dans les publications antérieures de W. Hückel, des expériences sur cyclanols monosubstitués conduisant à l'idée d'équilibre.

Cette inversion si aisée de l'isomère *cis* en l'isomère *trans* étant considérée par certains chimistes comme une preuve de stabilité manifestement plus grande de l'isomère *trans*, nous avons examiné cette question à propos des α-méthylcyclohexanols, d'autant plus que W. Hückel [3] a observé que le chauffage du menthol avec du sodium à 200° environ, fournit « un peu » de néomenthol (sans isomenthols). Or, le menthol est un dérivé *trans* en ce qui concerne le groupe isopropyle et l'hydroxyle tandis que le néomenthol contient les mêmes substituants en position *cis*.

L'α-méthylcyclohexanol que nous avons utilisé a été obtenu par hydrogénation de l'orthocrésol au nickel de Raney à 180° et sous 100 atmosphères; d'une expérience à l'autre la teneur en isomère *cis* a évolué entre 35 et 50 %. Pour tous les mélanges visés dans la présente Note, le dosage des deux stéréoisomères a été fait par conversion en phényluréthannes en mettant à profit leur différence de solubilité et leur différence de vitesse de formation. A l'opposé de von Auwers et Dersch [4] et de Skita et Faust [5] nous avons en effet observé que les α-méthylcyclohexanols purs, *cis* ou *trans*, engendrent leur phényluréthanne avec un rendement de 97-98 % en donnant une substance rigoureusement homogène (nous avons toujours opéré à froid).

Cet alcool brut a alors été chauffé avec du sodium à 200° pendant 12 heures; par la même technique analytique il n'a plus été trouvé que 7 % environ d'isomère *cis* dans une première expérience et 11 % dans une deuxième. Le mélange accusant une teneur approximative de 11 % en isomère *cis* a été de nouveau chauffé avec du sodium pendant 50 heures à la même température ce qui a fait caractériser approximativement 3 % d'alcool *cis*.

---

(2) *Bull. Soc. chim.*, 4, 1937, (5), p. 1082.
(3) *Lieb. Ann.*, 533, 1938, p. 1.
(4) *J. f. pr. Chem.*, 124, 1930, p. 209.
(5) *Ber.*, 64, 1931, p. 2878.

Inversement l'alcool *trans* pur, isolé au moyen de son phtalate acide à partir du mélange précédent contenant 11 % de stéréoisomères, a été chauffé avec du sodium toujours à 200° mais d'emblée pendant 50 heures ; ceci a permis de déceler environ 7 % d'alcool *cis* (deux autres expériences ont également fait constater l'inversion d'une petite quantité de l'isomère *trans*). Naturellement nous nous sommes assurés que l'alcool *trans* de départ était stériquement homogène.

Étant donné que la méthode de dosage utilisée ne peut être considérée comme rigoureusement précise, il y a au moins quelque probabilité pour qu'il y ait effectivement production d'un équilibre s'établissant aux environs de 95 % d'alcool *trans* et de 5 % d'alcool *cis*; mais même au seul point de vue qualitatif il résulte de ce qui précède, que sous la même influence et dans les mêmes conditions expérimentales, on peut passer de l'un à l'autre stéréoisomère, c'est-à-dire que leur différence de « stabilité » ne peut être que faible, ce qui est en accord avec la légère différence de leurs chaleurs de combustion (9127,9 cal ± 4 pour l'isomère *cis* et 9074,5 ± 7 pour le dérivé *trans* ([5]).

Il en découle que si le dérivé *cis* comporte un groupe méthyle équatorial et un OH polaire et conduit par transposition au dérivé *trans* di-équatorial comme le suggère Barton ([6]), il y a du fait de la réaction inverse, possibilité de revenir d'une liaison équatoriale à une liaison polaire.

Nous avons également fait les constatations suivantes :

1° L'alcool obtenu par réduction de l'α-méthylcyclohexanone par le platine en milieu acétochlorhydrique, contient une très petite quantité d'alcool *trans* que nous avons caractérisé par son dinitrobenzoate F 115°. De cet alcool au platine nous avions dit précédemment ([7]) qu'il renferme au moins 98 % d'alcool *cis* sans pouvoir affirmer la présence d'alcool *trans* dans les 2 % restants.

2° L'alcool engendré par réduction de l'α-méthyl cyclohexanone au sodium et à l'alcool absolu ou à l'éther humide, permet de déceler une petite quantité d'alcool *cis* mais ce dernier n'a pu être perçu que sous la forme de l'eutectique des phényluréthannes. Des essais antérieurs nous avaient fait considérer cet alcool comme constitué par au moins 98 % d'alcool *trans* ([7]).

Un α-méthylcyclohexanol d'une pureté stérique absolue ne peut donc être préparé qu'en passant par un dérivé solide, phtalate acide ou dinitrobenzoate par exemple.

([6]) *Experientia*, 6, 1950, p. 316.
([7]) P. Anziani et R. Cornubert, *Bull. Soc. chim.*, 12, 1945, (5) p. 359.

CORRESPONDANCE.

GÉOMÉTRIE. — *Sur les groupes d'holonomie des variétés riemanniennes.* Note de M. **Marcel Berger**, transmise par M. Joseph Pérès.

Lorsqu'il est irréductible et de deuxième classe, le groupe d'holonomie homogène restreint d'une variété riemanienne non symétrique est simple ou simple par T^1.

1. Soit V_m une variété riemannienne simplement connexe de classe C^3, de dimension m, Ψ son groupe d'holonomie homogène, Ω la structure fibrée principale de base V_m, de groupe Ψ, constituée par les m-repères orthonormés tangents à V_m déduits de l'un d'entre eux par transport parallèle. (Pour les notations et les définitions, *cf.* [1]).

V_m est ici *irréductible* : Ψ ne laisse invariant aucun sous-espace vectoriel réel non trivial. D'après Élie Cartan [2], un tel groupe peut s'obtenir de la façon suivante : on part de p groupes simples ψ_i convenablement choisis de rotations dans C^{n_i}, définis par des matrices $x^{(i)}_{l_i m_i}$ et on en fait le produit kroneckerien ψ défini par les matrices $x_{l_1 l_2 \ldots l_p, m_1 m_2 \ldots m_p} = \prod_i x^{(i)}_{l_i m_i}$ opérant dans $\bigotimes_i C^{n_i}$. Le groupe Ψ est alors soit la représentation réelle de ψ (2e classe de Cartan) soit déduit du cas où ψ est équivalent à une représentation réelle irréductible (1re classe de Cartan). Dans toute la suite, Ψ sera supposé *de 2e classe.*

2. Supposons Ψ non-[simple] et non-[simple par T^1, opérant dans C]. On peut alors poser $\psi = \psi_1 \otimes \psi_2$ où ψ_1 (resp. ψ_2) est défini par des matrices f_{lm} (resp. $\Phi_{\lambda\mu}$) opérant dans C^n (resp. C^ν) avec $n, \nu > 1$. L'algèbre de Lie S de la représentation réelle de ψ est définie par des matrices $S_{l\lambda, m\mu}$, $S_{l\lambda, (m\mu)^\star}$ telles que

$$(1) \qquad \begin{cases} S_{l\lambda,m\mu} = S_{(l\lambda)^\star,(m\mu)^\star} = G_{lm}\delta_{\lambda\mu} + \delta_{lm}\Xi_{\lambda\mu} & (l, m = 1, 2, \ldots, \eta), \\ S_{l\lambda,(m\mu)^\star} = -S_{(l\lambda)^\star,m\mu} = H_{lm}\delta_{\lambda\mu} + \delta_{lm}Z_{\lambda\mu} & (\lambda, \mu = 1, 2, \ldots, \nu). \end{cases}$$

On peut se borner sur V_m à des repères adaptés à $\psi_1 \otimes \psi_2$ et noter $l\lambda$ les indices d'un tenseur quelconque de V_m; partant d'un $n\nu$-repère $\vec{e}_{l\lambda} = \vec{e}_l \otimes \vec{e}_\lambda$ de l'espace tangent T_x à V_m en x, un autre repère de Ω en x sera de la forme

$$f_{lm}\varphi_{\lambda\mu}\vec{e}_{m\mu} = f_{lm}\vec{e}_m \otimes \varphi_{\lambda\mu}\vec{e}_\mu = \vec{e'}_l \otimes \vec{e'}_\lambda = \vec{e'}_{l\lambda}.$$

3. La courbure appartenant à S, le tenseur de courbure $R_{a\alpha,b\beta,c\gamma,d\delta}$ de V_m

---

(1) A. Borel et A. Lichnerowicz, *Comptes rendus*, **234**, 1952, p. 1835.

(2) É. Cartan, *J. Math. pures et appliquées*, **10**, 1914, p. 149-186.

satisfait à (1) pour les deux derniers indices. D'autre part

$$(2) \qquad R_{a\alpha,b\beta,c\gamma,d\delta} = - R_{b\beta,a\alpha,c\gamma,d\delta}; \qquad R_{a\alpha,b\beta,c\gamma,d\delta} = R_{c\gamma,d\delta,a\alpha,b\beta}$$

$$(3) \qquad R_{a\alpha,b\beta,c\gamma,d\delta} + R_{a\alpha,c\gamma,d\delta,b\beta} + R_{a\alpha,d\delta,b\beta,c\gamma} = 0.$$

Considérons d'abord uniquement des indices non étoilés. Appliquons (3) pour $\alpha = \beta$, $a \neq c$, d. Si $\nu > 2$, on peut toujours choisir $\alpha \neq \gamma$, δ. Par suite $R_{a\alpha,b\alpha,c\gamma,d\delta} = 0$ pour $a \neq c$, d (resp. $R_{a\alpha,a\beta,c\gamma,d\delta} = 0$, $n > 2$, $\alpha \neq \gamma, \delta$). En particulier $R_{a\alpha,b\alpha,c\gamma,c\delta}$ est nul si n ou γ est > 2. De (2) on déduit que *si n ou $\nu > 2$* les seules composantes non nulles du tenseur de courbure sont $R_{a\alpha,b\alpha,a\beta,b\beta}$ $(a \neq b)$ et $R_{a\alpha,a\beta,b\alpha,b\beta}$ $(\alpha \neq \beta)$. Un raisonnement identique au précédent peut être appliqué au tenseur dérivé $\nabla_{l\lambda} R_{a\alpha,b\beta,c\gamma,d\delta}$ qui satisfait à (1) pour les deux derniers indices. Ainsi seules les composantes $\nabla_{l\lambda} R_{a\alpha,b\alpha,a\beta,b\beta}$ $(a \neq b)$ ou $\nabla_{l\lambda} R_{a\alpha,a\beta,b\alpha,b\beta}$ $(\alpha \neq \beta)$ peuvent être $\neq 0$. Mais les identités de Bianchi montrent qu'il ne peut en être ainsi que pour $l\lambda = a\alpha = a\beta$ ou $l\lambda = b\alpha = b\beta$ (resp. $l\lambda = a\alpha = b\alpha$ ou $l\lambda = a\beta = b\beta$). Les composantes avec $\alpha \neq \beta$ (resp. $a \neq b$) étant nulles, les composantes non étoilées du tenseur dérivé sont nulles.

Le raisonnement subsiste pour les indices étoilés, à l'exception des composantes $\nabla_{a\alpha} R_{a\alpha(a\alpha)^*,\, a\alpha(a\alpha)^*}$ (ou $\nabla_{(a\alpha)^*} R_{a\alpha(a\alpha)^*,\, a\alpha(a\alpha)^*}$); celles-ci sont encore nulles en vertu de la relation :

$$S_{a\alpha,(a\alpha)^*} + S_{b\beta,(b\beta)^*} = S_{a\beta,(a\beta)^*} + S_{b\alpha,(b\alpha)^*} (= H_{aa} + H_{bb} + Z_{\alpha\alpha} + Z_{\beta\beta}).$$

Pour $n = \gamma = 2$, la structure de l'algèbre de Lie de $T^1 \times SU(2) \times SU(2)$ entraîne encore que le tenseur dérivé est nul.

4. En passant au revêtement universel, on a ainsi pour toute variété riemannienne non symétrique le théorème suivant :

THÉORÈME. — *Lorsqu'il est irréductible et de deuxième classe, le groupe d'holonomie homogène restreint σ d'une variété riemannienne non symétrique est simple ou simple par* T^1.

Nous poursuivrons dans une prochaine Note la réduction de σ.

PHARMACOLOGIE. — *Effets des catalyseurs d'oxydation sur certaines manifestations de l'intoxication barbiturique.* Note de M. **Maurice Bariéty** et Mlle **Denyse Kohler**, présentée par M. Léon Binet.

De fortes doses d'aneurine et de cocarboxylase potentialisent chez le Lapin les effets narcotiques et vasopulmonaires du somnifène. De faibles doses suscitent d'abord une réaction de défense contre l'endormissement; mais cet antagonisme partiel ne se retrouve pas dans les effets pulmonaires du barbiturique. Ainsi se confirme la relative indépendance des deux ordres de faits, déjà signalée.

Nous avons étudié antérieurement chez le Lapin la vasodilatation et l'oedème pulmonaires consécutifs à l'injection endoveineuse mortelle de

somnifène ou de gardénal et montré qu'un antioxygène comme l'acide ascorbique abaisse notablement la dose léthale de ces corps ([1]). Les présentes recherches ont trait à l'action de l'aneurine et de la cocarboxylase sur l'œdème pulmonaire et la narcose provoqués par le somnifène. Nous avons opéré sur de jeunes lapins mâles d'environ 2 kg; le catalyseur d'oxydation, en solution diluée à 10 cm³, était injecté avec une grande lenteur dans la veine marginale de l'oreille et le somnifène administré de la même façon 45 mn après. Les animaux étaient sacrifiés 1 h après l'injection du somnifène et immédiatement autopsiés. La durée et les circonstances de l'endormissement étaient soigneusement notés, mais la nécessité où nous étions de sacrifier les animaux aux fins d'examen anatomo-pathologique après un temps déterminé ne nous a pas permis d'observer la durée du sommeil. L'action propre de ces catalyseurs d'oxydation sur la circulation pulmonaire est une vasodilatation qui croît avec la quantité de substance injectée sans aller jamais jusqu'à la production d'œdème. Dans le tableau suivant, qui résume nos résultats, nous avons appelé Ox, les catalyseurs d'oxydation (An, aneurine et Cc, cocarboxylase); Sm, le somnifène; Ts, le temps d'endormissement et Œdème +, la présence de spume sur la tranche de section du parenchyme pulmonaire.

Ox (mg/kg).		Sm (cm³/kg).	Ts (mn).	Observations.	Œdème.
	0	0,3	18	sans réaction	—
		0,5	3	sans réaction	—
		0,7	0		—
An	50	0,3	25	réactions	—
		0,5	12	réactions	—
		0,7	0		—
	100	0,3	20	réactions	—
		0,5	5	réactions	—
		0,7	0		+
	150	0,3	10	réactions	+
		0,5	1	sans réaction	+
		0,7	0		+
	200	0,5	0		+
Cc	100	0,3	14	réactions	—
		0,7	0		+
	130	0,5	2	sans réaction	+
	200	0,3	10	réactions	—

De fortes doses d'aneurine ou de cocarboxylase raccourcissent ou suppriment le temps d'endormissement après l'injection endoveineuse de 0,3 ou 0,5 cm³/kg

([1]) *C. R. Soc. biol.*, 1951, **145**, p. 182 et 184.

de somnifène. De faibles doses au contraire augmentent notablement ce même temps; toutefois elles ne retardent pas le sommeil qui suit immédiatement l'injection de 0,7 cm³/kg. De plus, le témoin, pendant le temps de latence qui précède l'endormissement, est calme, somnolent, garde la posture qu'on lui donne et réagit très peu aux excitations extérieures; mais l'animal chez lequel la latence d'endormissement est augmentée par l'aneurine ou la cocarboxylase présente en même temps une phase, sinon d'excitation, du moins de résistance au sommeil : il se raidit en arc de cercle ou bien essaie, si on le pose sur le flanc, de se coucher sur les pattes de devant et de tenir la tête droite. Enfin, à doses suffisantes, ces catalyseurs d'oxydation font apparaître l'œdème pulmonaire pour des quantités de somnifène qui ne le produisent pas chez les témoins; cependant ils sont beaucoup moins actifs que l'acide ascorbique, en présence duquel la quantité de 0,7 cm³/kg de somnifène devient mortelle.

Comme on sait d'une part que les barbituriques ralentissent la formation d'acétylcholine dans les synapses centrales ([2]) et d'autre part qu'en présence de barbituriques l'acétylcholine s'accumule dans les mêmes synapses parce qu'elle n'est pas utilisée ([3]), on peut supposer que les catalyseurs d'oxydation étudiés ici interviennent d'une façon quelconque dans le métabolisme de l'acétylcholine à ce niveau.

IMMUNOCHIMIE. — *Rôle favorisant de l'anticorps sur la dégradation* in vitro *de l'antigène par un homogénat tissulaire.* Note de M. **Claude Lapresle**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

La protéolyse de la sérum-albumine humaine, par un homogénat de moelle osseuse de lapin, en présence d'anticorps de lapin antialbumine, augmente avec la quantité d'anticorps. Cette augmentation, dans les limites quantitatives étudiées, devient de plus en plus importante à mesure que le rapport moléculaire antigène-anticorps diminue.

On sait déjà, grâce aux antigènes marqués, que le catabolisme, *in vivo*, de l'antigène est plus rapide chez l'animal immunisé que chez l'animal normal ([1]). Nous avons recherché si l'anticorps facilite la dégradation, *in vitro*, de l'antigène par les enzymes tissulaires de l'organisme.

Nous avons utilisé comme tissu la moelle osseuse du lapin. Après saignée à blanc d'un lapin, 2 g de moelle osseuse ont été prélevés, congelés, broyés au

---

([2]) Mc Lennan, et Elliot, *J. Pharm. Exp. Thér.*, 103, 1951, p. 35.

([3]) Richter et Crossland, *Am. J. Physiol.*, 159, 1949 p. 247.

([1]) F. J. Dixon et D. W. Talmage, *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, 78, 1951, p. 123.

Waring blendor pendant trois minutes avec 10 cm³ d'eau bidistillée, puis filtrés sur coton mouillé pour éliminer les graisses, et dilués dans une solution tampon jusqu'à ce que la concentration soit de 5 mg par centimètre cube. L'examen microscopique ne montrait plus aucune cellule. Nous avons utilisé : comme antigène la sérum-albumine humaine, comme source d'anticorps un mélange d'immun-sérums de lapin antialbumine, comme témoin une solution de globulines normales de lapin préparées par précipitation par le sulfate d'ammonium à 30 %.

La protéolyse a été mesurée en dosant au spectrophotomètre de Beckman ($\lambda = 2800$ Å) les produits de dégradation non précipités à 0° pendant 24 h. par l'acide trichloracétique à la concentration de 5 % ; elle est exprimée en γ de tyrosine.

Étant donné le caractère acide des protéases des leucocytes du lapin [2], nous avions préalablement étudié la protéolyse avec et sans anticorps aux différents pH de 2 à 8 et trouvé dans les deux cas un pH optimum de 3. Le pH optimum de l'autolyse était nettement distinct et plus alcalin.

Deux séries d'échantillons ont été préparées de façon identique avec pour chaque échantillon :

5 mg de moelle osseuse dans 1 cm³ de tampon Sörensen (citrate de soude, HCl, pH 3);

une quantité constante d'antigène : 2 mg de sérum-albumine;

une quantité constante de 2 mg de globulines de lapin faite, d'un échantillon à l'autre, d'une quantité progressivement croissante de 0 à 2 mg d'anticorps et d'une quantité inversement décroissante de 2 à 0 mg de globulines normales.

Anticorps et antigène avaient été obtenus par précipitation spécifique au point d'équivalence (0,140 mg d'antigène pour 1 mg d'anticorps), lavage à deux reprises et dissolution du précipité avec l'excès correspondant d'antigène.

A chaque tube ont été ajoutés 0,010 mg de pénicilline et 0,050 mg de streptomycine.

L'autolyse a été mesurée avec des échantillons contenant 5 mg de moelle osseuse, sans antigène ni globulines.

Des contrôles ont été faits avec des échantillons contenant l'antigène et les globulines sans moelle osseuse; ils sont restés négatifs.

Tous les tubes ont été faits en duplicata; d'un duplicata à l'autre l'erreur était ≤ 5 %.

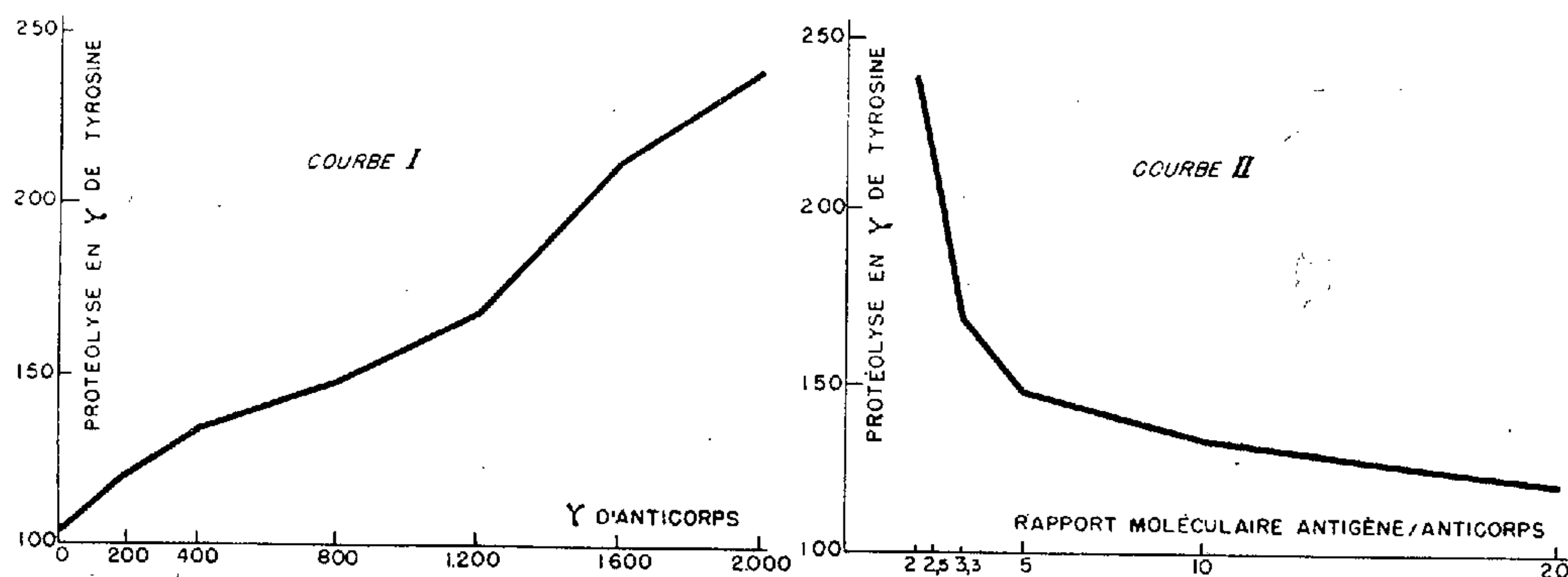
La protéolyse a été arrêtée par addition d'acide trichloracétique, dans une série immédiatement, dans l'autre après 24 h d'incubation à 37° au bain-marie.

---

(2) J. M. Barnes, *The British Journal of Experimental Pathology*, 21, 1940, p. 264.

La différence entre les valeurs trouvées à 0 h et à 24 h pour deux échantillons semblables, une fois soustraite la valeur de l'autolyse, mesure la protéolyse.

La courbe I montre que la protéolyse augmente avec la quantité d'anticorps; elle est finalement avec la quantité maximum de 2 mg d'anticorps plus du double qu'avec 2 mg de globulines normales. Sur la courbe II la protéolyse a



été représentée en fonction du rapport moléculaire antigène/anticorps; on voit ainsi que l'augmentation de la protéolyse, dans les limites quantitatives étudiées, est de plus en plus importante à mesure que ce rapport diminue.

L'augmentation de la protéolyse en présence d'anticorps, ne peut s'expliquer par la dégradation de l'anticorps lui-même, mais essentiellement par celle de l'antigène; elle devient, en effet, beaucoup plus faible si l'on utilise comme antigène l'ovalbumine, très peu dégradée dans les mêmes conditions expérimentales.

Nous avons également obtenu cette augmentation de la protéolyse en présence d'anticorps avec des homogénats de rate.

MÉDECINE. — *Effets neutralisants de la Somatotrophine hypophysaire, dans les infections à* Plasmodium berghei *chez la Souris*. Note de MM. **Henri Galliard** et **Jacques Lapierre**, présentée par M. Léon Binet.

Aucun procédé, autre que la chimiothérapie n'est parvenu chez la Souris à faire échec ni même à réduire le développement de l'infection à *Plasmodium berghei* qui aboutit dans tous les cas à la mort.

Nous avons cherché à savoir quel pouvait être l'effet d'un traitement par l'hormone somatotrope. On sait en effet que cette hormone reproduit tous les phénomènes de la croissance, tissulaires et métaboliques, et possède également

une action phlogistique ou inflammatoire qui la fait apparaître comme antagoniste de l'ACTH.

Un traitement par cette hormone (5U tous les deux jours) par voie intrapéritonéale, chez la Souris normale, provoque à la 4[e] injection vers le 8[e] jour, une réaction monocytoïde. Les monocytes jeunes rappellent les cellules blastiques par leur morphologie et leurs dimensions. Cette réaction s'estompe par la suite à la 8[e] injection (16[e] jour) et la formule leucocytaire redevient normale. A la 10[e] injection le nombre des hématies est diminué de moitié environ, celui des leucocytes est augmenté, parfois doublé, celui des éosinophiles avait décuplé, dans un cas, le 16[e] jour.

Dans une première série d'expériences, chez 14 souris, le début du traitement et l'inoculation avec *P. Berghei* ont eu lieu simultanément. Avec 5 U tous les 2 jours, la mort est survenue avec 3 jours de retard sur les témoins (9 contre 6) avec une infection réduite (8 à 10 % d'hématies parasitées), parfois en voie de régression depuis 24 heures.

Dans une seconde série d'expériences (14 souris), l'hormone a été injectée tous les deux jours pendant 10 jours (5 fois 5 U) puis tous les jours après l'inoculation de *P. Berghei*. Les résultats sont fonction de la dose infectante de *Plasmodium*. Quand les témoins sont morts en 5 à 6 jours (50 % des hématies parasitées), les souris traitées sont mortes du 9 au 11[e] jour sans parasites trouvés, ou 1 parasite pour 1000 à 3000 hématies, le nombre étant parfois resté stable durant les trois derniers jours.

Quand les témoins meurent en 8 jours (40 à 60 % d'hématies parasitées), des souris ont survécu jusqu'à 24 jours et sont mortes avec 8 à 15 % d'hématies parasitées seulement. L'évolution a été caractérisée par un retard du début apparent de la parasitémie (8 jours contre 2 jours) et par la courbe très particulière du parasitisme : le nombre des *Plasmodium* a augmenté dans trois cas nettement jusqu'au 15[e] jour (30 à 40 %), puis est retombé à 20 % le 17[e] jour, et 5 % le 20[e], jour de la mort. Dans un cas, on a cessé l'injection d'hormone le 22[e] jour. Le taux de l'infection a augmenté aussitôt pour atteindre 10 % le 24[e] jour au moment de la mort. Dans tous les cas la mort s'est produite avec un parasitisme très faible.

Au point de vue de la morphologie du *Plasmodium*, il n'y a pas, vers le 15[e] jour, de différence avec les souris non traitées. Puis il se produit une diminution subite du parasitisme qui s'accompagne d'une réduction considérable du nombre des schizontes, d'une disparition complète des rosaces et des mérozoïtes extra et intraglobulaires. Le parasitisme est réduit aux formes annulaires. De nombreuses hématies à granulations basophiles apparaissent (10 pour 100 hématies parasitées). Quand la souris a survécu au delà du 20[e] jour et le traitement arrêté, on a constaté, avec une augmentation du

parasitisme, la réapparition immédiate des formes de division (schizontes et mérozoïtes).

En conclusion, l'hormone somatotrope exerce une action retardante et neutralisante très nette sur l'infection à *Plasmodium berghei* chez la Souris, à condition que l'animal soit préparé par un traitement antérieur à l'inoculation et poursuivi après. L'évolution de l'infection est caractérisée par un accroissement de la période prépatente et la stabilisation du parasitisme à un taux très bas avec disparition complète des formes de multiplication (schizontes et rosaces). L'accroissement du parasitisme et la réapparition de ces formes se produisent immédiatement dès l'interruption du traitement.

Nous avons constaté également que l'hypophysectomie conférait au Rat une résistance très nette à l'infection. Cette résistance est accrue par la somatotrophine et neutralisée au contraire par l'ACTH.

Enfin, signalons que l'action neutralisante de la somatotrophine s'exerce parfois sur *Trypanosoma cruzi*, mais est nulle vis-à-vis de *Trypanosoma brucei* et *Toxoplasma* chez la Souris.

La séance est levée à 15 h 25 m.

L. B.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

Ouvrages reçus pendant les séances de juillet 1953.

(*suite*).

Colloques internationaux du Centre National de la Recherche scientifique. XXXVI. *Les méthodes formelles en axiomatique. Paris, décembre* 1950. Paris, Centre National de la Recherche scientifique, 1953; 1 vol. 24 cm.

Stanford University publications. University Series. Library Studies. Vol. I. *David Starr Jordan. A bibliography of his Writings*, 1871-1931. With a personal appreciation by Robert E. Swain. Compiled by Alice N. Hays. Stanford University press, 1952; 1 vol. 23 cm.

Hydrométéorologie des Bassins de Haute montagne, par Aimé Coutagne. Tome I. *Étude des facteurs conditionnels du débit*. Tirage provisoire exécuté par la Société hydrotechnique de France, octobre 1942; 1 vol. polycopié, 31 cm.

Œuvres de Henri Poincaré publiées sous les auspices de l'Académie des sciences par la Section de géométrie. Tome VI, publié avec la collaboration de René Garnier et Jean Leray. Paris, Gauthier-Villars, 1953; 1 vol. 28,5 cm.

Travaux de l'Association internationale de géodésie. Tome XVII, publié par Pierre Tardi. *Rapports généraux établis à l'occasion de la neuvième assemblée générale Bruxelles*, 20-31 *août* 1951. Paris, au Secrétariat de l'Association, 1952; 1 vol. 27 cm.

Les élections académiques du Prince Albert, in *Les amis du Musée océanographique de Monaco*. Bulletin trimestriel, n° 27, 3e trimestre 1953. Monaco, au Musée océanographique; 1 fasc. 24 cm.

(*A suivre*).



ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 31 AOÛT 1953.

PRÉSIDENCE DE M. LOUIS BLARINGHEM.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS
DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur la teneur des graines en manganèse.*
Note de MM. **GABRIEL BERTRAND** et **LAZARE SILBERSTEIN.**

Faisant suite aux derniers résultats que nous avons publiés sur la variation de la teneur en manganèse des espèces végétales ([1]), nous avons dosé comparativement ce métal dans une série de graines. Notre but était de savoir si les relations quantitatives au point de vue du bore rencontrées entre ces organes de propagation et les plantes qui les produisent ([2]), relations qui ont été retrouvées et particulièrement étudiées pour le rubidium ([3]), existent aussi dans le cas du manganèse.

Nos expériences ont porté sur 104 espèces de graines, la plupart de celles-ci provenant de la collection rassemblée au laboratoire pour les études relatives au rubidium et les autres de nouvelles récoltes. La méthode d'analyse a été la même que celle utilisée pour le dosage du manganèse dans nos recherches sur les plantes entières.

Il a été trouvé, par kilogramme de matière séchée à + 105°, depuis 3 mg 1 dans les graines de l'Oranger et 3 mg 8 dans celle du Maïs, jusqu'à 143 mg dans les graines du Plantain d'eau et même 157 mg dans celles de la Badiane.

En inscrivant ces teneurs en métal par ordre de grandeur croissante, on peut constater que les plus faibles, jusqu'à 10 mg, sont assez rares (environ 5 %) et qu'il en est de même pour les plus fortes, situées au-dessus de 100 mg (environ 3 %).

([1]) *Comptes rendus*, **232**, 1951, p. 2386.

([2]) G. BERTRAND et H. de WAAL, *Comptes rendus*, **202**, 1936, p. 605; G. BERTRAND et L. SILBERSTEIN, *Comptes rendus*, **204**, 1937, p. 1019 et **211**, 1940, p. 624.

([3]) G. BERTRAND et D. BERTRAND, *Comptes rendus*, **232**, 1951, p. 2065; **233**, 1951, p. 1539 et **236**, 1953, p. 2460.

Les graines renfermant de 10 à 35 mg sont les plus nombreuses (près de 70 %), viennent ensuite celles où il y en a de 35 à 45 mg (environ 15 %), puis de 45 à 70 mg (environ 7 %).

Les teneurs en manganèse que l'on rencontre le plus fréquemment sont voisines de 20 à 25 mg/kg de matière sèche (environ 20 %).

Considère-t-on à présent la teneur des graines en manganèse non seulement en tenant compte de leur espèce, mais de la place qu'elles occupent dans la classification naturelle, on arrive au tableau suivant :

Groupes végétaux considérés.	Nombre des espèces analysées.		Teneur moyenne en Mn par espèce (mg/kg de mat. sèche
Dicotylédones.			
Crucifères	10		25,3
Papilionacées	12		26,0
Labiées	18		31,0
Autres familles	43		33,2
Teneur moyenne par espèce de graine..		30,9	–
Monocotylédones.			
Graminées	13		28,9
Autres familles	8		77,4
Teneur moyenne par espèce de graine..		47,3	–

En résumé, il apparaît, d'après ces résultats, qu'il existe entre les famillles comme entre les espèces végétales une répartition du manganèse plus uniforme que celle du bore et celle du rubidium. L'étude d'un nombre plus grand de graines permettra probablement de faire ressortir quelques différences notables à l'égard de certaines familles.

CORRESPONDANCE.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

Notes en rapport avec l'hydrogéologie des roches calcareuses, par Ivan de Radzitsky d'Ostrowick.

Le vie dell'infinito. Parte I. *Lo Spazio piano,* par Giuseppe Polacco.

MÉCANIQUE QUANTIQUE. — *Sur l'application de la méthode de couplage des constituants à la détermination de la première bande d'absorption des substitués alcoylés de l'éthylène.* Note (*) de M. **Frédéric Roger**, présentée par M. Louis de Broglie.

Poursuivant le développement de sa méthode ([1]), l'auteur étudie le cas de constituants différents puis, comme application de sa théorie, montre qu'elle conduit à la loi linéaire expérimentalement établie par Carr et Stücklen ([2]) et, qui mieux est, permet de rendre compte des écarts observés avec cette loi.

Pour un *composé chimique* (C, C′) formé de *deux constituants* C et C′, la méthode conduit à la *matrice énergie*

$$\mathcal{V}=\begin{pmatrix} V & W \\ \widetilde{W} & V' \end{pmatrix}$$

où V et V′ sont les matrices énergie des corps C et C′, et W et $\widetilde{W}$ deux matrices (symétriques l'une de l'autre par rapport à leur diagonale principale) qui traduisent le couplage entre C et C′, responsable de la formation du composé (C, C′). En écrivant

$$\mathcal{V}=\begin{pmatrix} \dfrac{V+V'}{2} & 0 \\ 0 & \dfrac{V+V'}{2} \end{pmatrix}+\begin{pmatrix} \dfrac{V-V'}{2} & W \\ \widetilde{W} & -\dfrac{V-V'}{2} \end{pmatrix}$$

la seconde matrice devient réductible s'il existe une représentation dans laquelle $W=\widetilde{W}=\varkappa\,(V-V')$ où $\varkappa$ est un scalaire :

$$\mathcal{V}\sim\left[\frac{V+V'}{2}+\frac{V-V'}{2}\sqrt{1+4\varkappa^2}\right]\times\left[\frac{V+V'}{2}-\frac{V-V'}{2}\sqrt{1+4\varkappa^2}\right].$$

En l'absence de couplage ($\varkappa=0$), la première matrice est V et la seconde V′ : les propriétés spectroscopiques du *mélange* de C et C′ résultent de la *superposition* des propriétés spectroscopiques de chacun des deux corps. En présence d'un couplage faible ($\varkappa$ petit), la première matrice est voisine de V et la seconde de V′ : si donc on étudie (comme dans les substitués alcoylés de l'éthylène) une bande d'absorption du composé (C, C′) *provenant d'une bande déterminée du corps* C (l'éthylène), c'est la *première matrice* qui convient.

Précisons ceci sur l'exemple des *substitués méthylés de l'éthylène*. Sous la seule hypothèse d'une *même matrice de couplage* W *symétrique* (resp. W′) entre le groupement éthylénique et chacun des substituants méthyles (resp.

(*) Séance du 10 août 1953.

([1]) *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 2207 et 237, 1953, p. 472.

([2]) *J. Chem. Phys.*, 4, 1936, p. 760 et 7, 1939, p. 631.

entre deux méthyles quelconques), les *matrices énergie* s'écrivent :

$$\mathcal{V}_0 = \mathrm{V}, \qquad \mathcal{V}_1 = \begin{pmatrix} \mathrm{V} & \mathrm{W} \\ \mathrm{W} & \mathrm{V}' \end{pmatrix}, \qquad \mathcal{V}_2 = \begin{pmatrix} \mathrm{V} & \mathrm{W} & \mathrm{W} \\ \mathrm{W} & \mathrm{V}' & \mathrm{W}' \\ \mathrm{W} & \mathrm{W}' & \mathrm{V}' \end{pmatrix},$$

éthylène propylène butène-2

$$\mathcal{V}_3 = \begin{pmatrix} \mathrm{V} & \mathrm{W} & \mathrm{W} & \mathrm{W} \\ \mathrm{W} & \mathrm{V}' & \mathrm{W}' & \mathrm{W}' \\ \mathrm{W} & \mathrm{W}' & \mathrm{V}' & \mathrm{W}' \\ \mathrm{W} & \mathrm{W}' & \mathrm{W}' & \mathrm{V}' \end{pmatrix}, \qquad \mathcal{V}_4 = \begin{pmatrix} \mathrm{V} & \mathrm{W} & \mathrm{W} & \mathrm{W} & \mathrm{W} \\ \mathrm{W} & \mathrm{V}' & \mathrm{W}' & \mathrm{W}' & \mathrm{W}' \\ \mathrm{W} & \mathrm{W}' & \mathrm{V}' & \mathrm{W}' & \mathrm{W}' \\ \mathrm{W} & \mathrm{W}' & \mathrm{W}' & \mathrm{V}' & \mathrm{W}' \\ \mathrm{W} & \mathrm{W}' & \mathrm{W}' & \mathrm{W}' & \mathrm{V}' \end{pmatrix}$$

triméthyléthylène tétraméthyléthylène

où V et V′ sont les matrices énergie de l'éthylène et du méthane.

$$\mathcal{V}_n \sim \begin{pmatrix} \mathrm{V} & \mathrm{W}\sqrt{n} \\ \mathrm{W}\sqrt{n} & \mathrm{V}' + (n-1)\mathrm{W}' \end{pmatrix} \times (\mathrm{V}' - \mathrm{W}')^{n-1} \qquad (n \geqq 1).$$

On achève la *réduction* de $\mathcal{V}_n$ en assurant celle du premier facteur par les hypothèses $\mathcal{V}' = \mathrm{V} + \alpha \mathrm{W}$, $\mathrm{W}' = \beta \mathrm{W}$ où α et β sont deux scalaires. Le facteur dans $\mathcal{V}_n$ qui devient égal à V pour un couplage W et W′ nul est alors $\mathrm{V} + \rho_n \mathrm{W}$ où ρ_n est la valeur propre de la matrice

$$\begin{pmatrix} 0 & \sqrt{n} \\ \sqrt{n} & \alpha + (n-1)\beta \end{pmatrix}$$

qui s'annule avec $1/\alpha$. D'où les relations

$$\frac{\rho_n}{n}[\rho_n - \alpha - (n-1)\beta] = 1 \qquad (n = 1, 2, 3, 4)$$

qu'on peut satisfaire par la *loi linéaire* $\rho_n = n\beta$ avec $\beta(\beta - \alpha) = 1$.

Si donc on admet, *comme cela s'est trouvé confirmé expérimentalement* dans la Note précédente, que *l'effet bathochrome est, en première approximation, proportionnel à* ρ_n, la théorie conduit à la loi expérimentalement obtenue par Emma Carr et Hildegard Stücklen d'après laquelle *le déplacement vers le visible de la première bande d'absorption des substitués alcoylés de l'éthylène est*, en gros, *proportionnel au nombre n d'atomes d'hydrogène substitués* (indépendamment de la nature des substituants).

A la vérité, cette loi linéaire n'est qu'*approchée* et l'on constate expérimentalement que *l'effet bathochrome croît un peu moins vite que n*. C'est ce dont peut rendre compte la méthode de couplage des constituants dans sa *seconde approximation*. Jusqu'ici, nous avons considéré les matrices V et W comme des *entités indécomposables* et le fait est que, dans les applications *numériques*, nous les avons toujours remplacées par *un scalaire*. Maintenant, nous les prenons comme *matrices d'ordre* 2 : physiquement, *cette seconde approximation est justifiée par le fait que la première bande d'absorption correspond à la transition*

entre l'état normal et le premier état excité. En réduisant à ses *deux premiers éléments* la matrice diagonale V et en faisant intervenir le *couplage entre l'état normal de chaque constituant* C *et* C' *et le premier état excité de l'autre* (la première approximation revient à négliger un tel couplage), le facteur intéressant $V + \rho_n W$ dans la matrice énergie $\mathcal{V}_n$ admet *deux valeurs propres* dont la différence ν_n représente la *transition énergétique* cherchée :

$$\nu_n^2 = \nu_0^2 + 2\rho_n \nu_0 \mu \cos 2\theta + \rho_n^2 \mu^2$$

où ν_0 (resp. μ) désigne la différence des deux valeurs propres de $\mathcal{V}_0 = V$ (resp. W) et θ l'angle (mod. $\pi/2$) que font les deux vecteurs propres rectangulaires de V avec ceux de W.

Numériquement, la loi *théorique* $\nu_n^2 = 3286 - 544\,n + 47\,n^2$ [1] [à coefficients déterminés pour obtenir (en $10^3\,\text{cm}^{-1}$) les valeurs expérimentales $\nu_0 = 57,32$ (éthylène), $\nu_2 = (48,26 + 48,73 + 49,55)/3$ (moyenne des 3 isomères *cis-*, *trans-* et *iso*-butène-2) et $\nu_4 = 43,14$ (tétraméthyléthylène)] donne $\nu_1 = 52,81$ et $\nu_3 = 45,58$ alors que les valeurs *expérimentales* sont 52,77 et 45,85 pour l'isopropyléthylène (à défaut de celle du propylène) et le triméthyléthylène.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Cryoscopie dans la cryolithe fondue.*

Note (*) de M. **Pierre Mergault**, transmise par M. Eugène Darmois.

Ce travail est une suite aux études cryoscopiques dans la cryolithe fondue déjà faites sur des oxydes simples, et quelques oxydes composés : oxydes salins, aluminates, silicates, silico-aluminates [1], [2], [3], [4], [5]. Nous ajoutons maintenant quelques titanates, tungstates, oxydes salins, et le spinelle chromite.

Ces cryoscopies sont faites en tenant compte des remarques faites dans notre précédente Note [6]. La méthode employée pour cette étude est toujours celle préconisée par Raoult : on extrapole à la limite de dilution infinie, la courbe cryoscopique obtenue en portant en abscisse les molarités, et en ordonnée les rapports $\Delta t/Km$, Δt étant l'abaissement cryoscopique observé pour la solution de molarité m, et K la constante cryoscopique du solvant, ici la cryolithe fondue.

---

(1) Je montrerai prochainement qu'une loi de même forme convient à la série : benzène, naphtalène, phénanthrène, triphénylène avec $n = 0$, 1, 2 et 3.

(*) Séance du 27 juillet 1953.

(1) M. Robin, *Thèse*, Paris, 1950.
(2) E. Darmois, *Bull. Soc. Chim.*, (5), **17**, 1950, p. 1.
(3) E. Darmois et M. Robin, *Comptes rendus*, **229**, 1949, p. 933.
(4) E. Darmois et G. Petit, *Comptes rendus*, **232**, 1951, p. 1555.
(5) G. Petit, *Comptes rendus*, **233**, 1951, p. 615.
(6) P. Mergault, *Comptes rendus*, **236**, 1953, p. 1876.

Les résultats obtenus pour les titanates, étudiés sous forme de mélange des oxydes constituants, sont analogues à ceux obtenus par G. Petit pour les

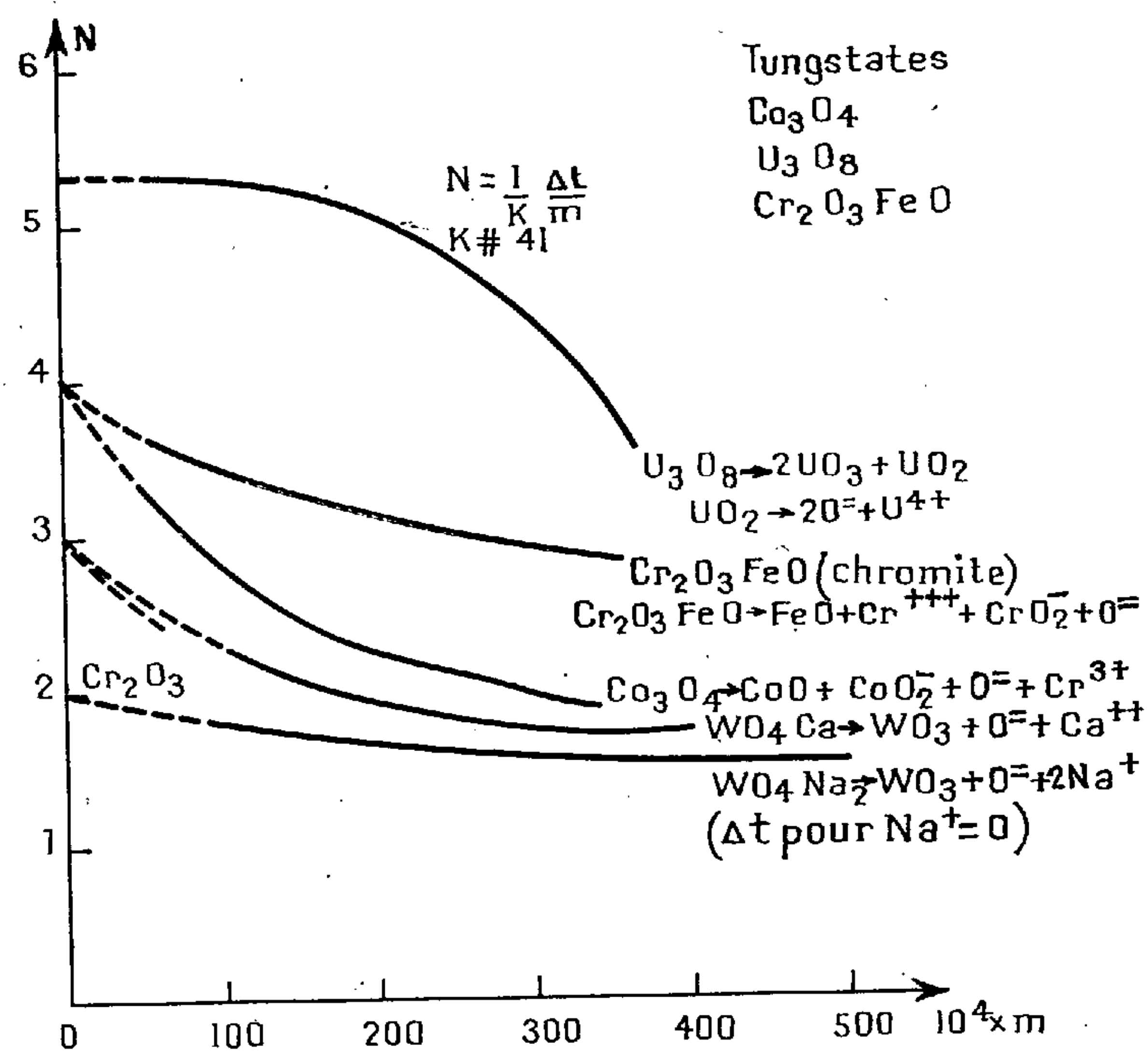


Fig. 1.

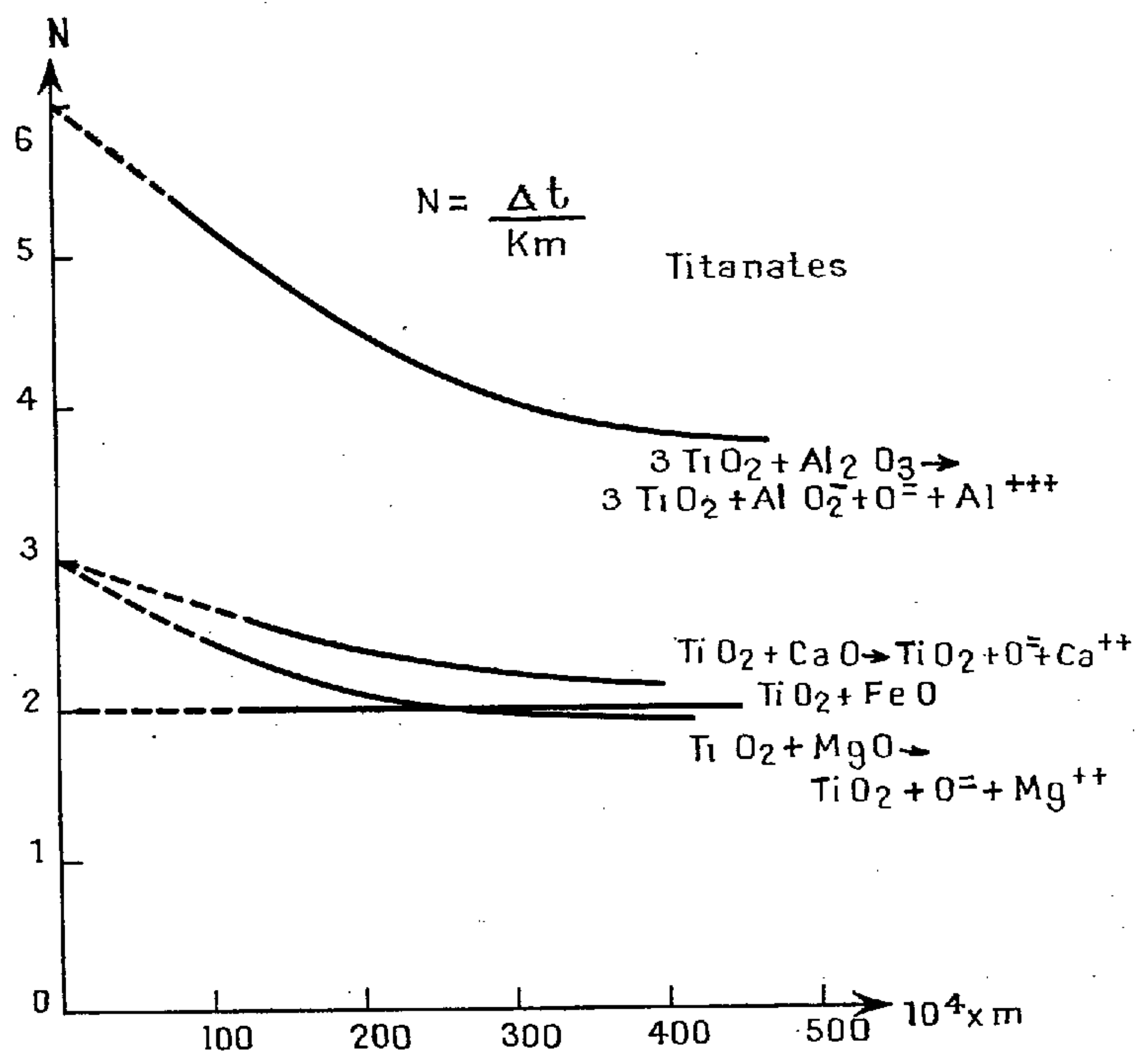


Fig. 2.

silicates ([5]) et suggèrent les mêmes conclusions : les titanates se comportent comme si TiO_2 était juxtaposé en solution, à l'oxyde métallique. Résultats et conclusions sont encore les mêmes pour les tungstates, puisque G. Petit a trouvé que WO_3 n'est pas ionisé en solution dans la cryolithe ([7]). Nous avons ainsi constaté que les courbes cryoscopiques obtenues pour la scheelite, pour WO_4Ca précipité pur, et pour le mélange en proportion $WO_3 + CaO$, coïncident. Cependant, il faut signaler que, comme les solutions de WO_3, les solutions de WO_4Na_2 et de WO_4Ca obtenues par dissolution du mélange $WO_3 + CaO$ adhèrent au creuset de graphite après refroidissement, alors que les solutions de WO_4Ca sous forme de scheelite ou de tungstate précipité pur, n'adhèrent pas au creuset après refroidissement, et se démoulent avec la même facilité que les solutions d'autres oxydes ou que les bains de cryolithe pure.

Le spinelle chromite donne $(\Delta t/Km) = 4$, et, puisque FeO n'est pas dissocié ([1]), il faut conclure que Cr_2O_3 est ionisé en trois particules, comme les oxydes du type M_2O_3 :

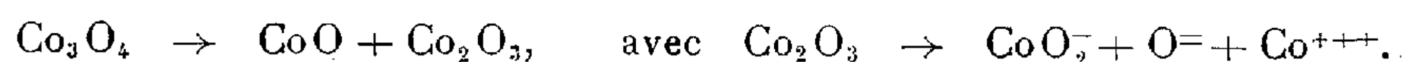


$$Cr_2O_3 \rightarrow CrO_2^- + O^= + Cr^{+++}.$$

En reprenant l'étude de Cr_2O_3, nous avons constaté qu'il est très peu et très difficilement soluble dans la cryolithe. Cependant, pour 0,1 g de Cr_2O_3 dans 100 g de cryolithe, on arrive à une dissolution qui semble complète en agitant longuement, et l'abaissement cryoscopique alors observé donne $\Delta t/Km$ compris entre 2 et 3, ce qui est en concordance avec le résultat obtenu pour la chromite.

Enfin les courbes obtenues pour U_3O_8 sous forme d'oxyde pur, ou sous forme du mélange en proportion $2UO_3 + UO_2$, sont sensiblement les mêmes. G. Petit a trouvé que UO_3 n'est pas ionisé ([7]) alors que UO_2 est complètement ionisé ([4]) U_3O_8 devrait donc donner $(\Delta t/Km) = 5$. Or la courbe montre que $(\Delta t/Km) > 5$. Cela vient sans doute de la réduction d'un peu de UO_3 en UO_2. Cette façon de voir est confirmée par une étude aux rayons X par la méthode des poudres sur des solutions de U_3O_8 dans la cryolithe, après séparation à la centrifugeuse dans l'iodure de méthyline. Les radiogrammes obtenus ne présentent plus les raies de U_3O_8 mais celles de UO_2. UO_3 n'apparaît pas puisque même lorsqu'il est pur sous forme d'oxyde orange, il est amorphe et ne donne que de faibles halos de diffusion.

Les résultats obtenus pour Co_3O_4 sont analogues à ceux obtenus par M. Robin pour la magnétite ([1]), de sorte qu'on peut écrire pour cet oxyde en solution dans la cryolithe, le schéma de dissociation :



$$Co_3O_4 \rightarrow CoO + Co_2O_3, \quad \text{avec} \quad Co_2O_3 \rightarrow CoO_2^- + O^= + Co^{+++}.$$

([7]) G. PETIT, *Rev. Gén. Sc.*, 58, 1951, p. 324; 1-2, 1952, p. 6.

MÉTALLURGIE. — *Mesure de la variation d'énergie libre d'un métal lors de l'écrouissage.* Note (*) M. **Roger Jouty**, transmise par M. Eugène Darmois.

Différents auteurs ont tenté de déterminer, lors de l'écrouissage d'un métal, la fraction de l'énergie mécanique dépensée réellement utilisée dans la déformation, le reste étant dispersé en chaleur. Ces auteurs, dont Taylor ([1]), trouvent ainsi des valeurs de l'ordre de 0,3-0,6 cal/g de métal écroui. Lors d'expériences récentes, F. Eugène ([2]) trouve des valeurs beaucoup plus faibles, de l'ordre de 0,01 cal/g.

Nous avons cherché à mesurer l'énergie emmagasinée dans le métal, par voie électrochimique, en étudiant la f. é. m. d'une pile du type : métal recuit/solution d'un sel de ce métal/métal écroui. Cette f. é. m. est liée, en fait, à la variation d'énergie libre, et non à la variation d'énergie interne lors du retour à l'équilibre avec transport de métal de l'électrode écrouie à l'électrode recuite. Il est toutefois vraisemblable que, dans ce type de pile, ces deux quantités sont du même ordre de grandeur ([3]).

Les plus grandes précautions doivent être prises pour assurer l'identité de composition chimique des deux électrodes, l'homogénéité de la solution électrolytique, et l'égalité de température de l'ensemble, sous peine d'engendrer des f. é. m. parasites d'un ordre de grandeur très supérieur à celui de l'effet étudié.

Nos mesures ont porté sur du cuivre de grande pureté, en lingot ayant subi une fusion prolongée suivie de refroidissement lent, sous vide, et obtenu ainsi à l'état de gros cristaux. Les deux électrodes sont d'abord découpées côte à côte avec précaution, dans un même grain du métal, sous forme de plaquettes de $25 \times 10 \times 3$ mm. Pour éliminer la couche écrouie produite lors du découpage, une épaisseur d'environ 0,5 mm est enlevée par polissage électrolytique, ou attaque nitrique. L'une d'elles est écrouie par laminage à froid, récoupée aux mêmes dimensions latérales que l'autre, puis soumise à une nouvelle attaque, pour éliminer les impuretés superficielles incrustées éventuellement par les cylindres du laminoir. Les deux plaquettes sont alors, après polissage électrolytique final, placées au contact d'une solution sulfurique de sulfate de cuivre, saturée en SO_4Cu, et agitée continuellement. Les deux électrodes sont tenues par deux pinces en acier inoxydable, nettoyées avec soin, le contact pince/électrode s'effectuant en dehors de la solution. La moindre trace d'humidité sur ce contact suffit à perturber complètement les mesures. Un galvano-

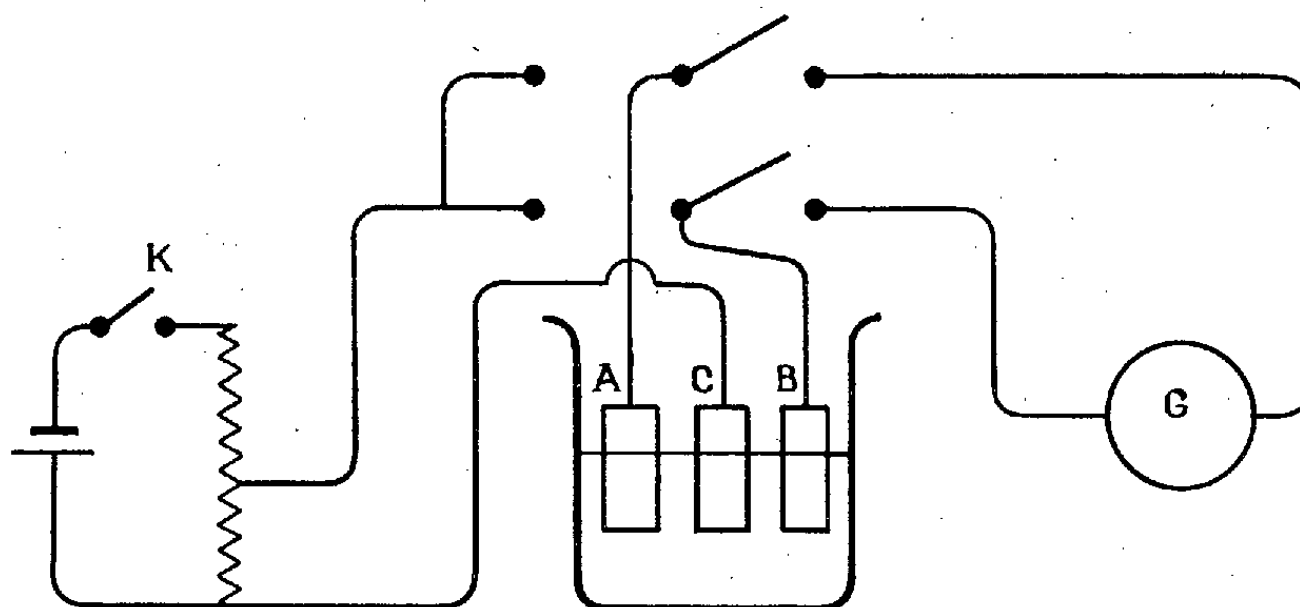
(*) Séance du 27 juillet 1953.

([1]) Taylor et Quinney, *Proc. Roy. Soc.*, A. 143, p. 307.

([2]) *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 2071.

([3]) Il doit être possible de préciser expérimentalement ce point en comparant les f. é. m. Peltier des couples : métal recuit/solution, et métal écroui/solution.

mètre mesure la différence de potentiel aux bornes de la cellule. La résistance interne de cette dernière est du même ordre que celle du circuit galvanométrique, et les d. d. p. mesurées doivent être multipliées par un facteur de l'ordre de 2 pour obtenir la f. é. m. de la cellule.



L'identité d'état de surface (oxydation, etc.) des deux électrodes est obtenue en procédant, juste avant la mesure, dans la cellule elle-même, à une attaque anodique simultanée des deux plaquettes A et B, au moyen de la cathode auxiliaire C et du circuit K. Des mesures préalables à blanc, entre électrodes non écrouies, permettent de vérifier l'efficacité des précautions prises contre les f. é. m. parasites, et l'identité de composition des deux électrodes.

Les résultats obtenus par cette méthode, quoique légèrement variables, permettent cependant de déceler l'existence du phénomène, et d'indiquer son ordre de grandeur, soit 10 μV pour un taux de laminage de 80 %. Il lui correspond une variation d'énergie libre de 0,4 cal/atome-g, soit 0,007 cal/g. C'est donc l'ordre de grandeur indiqué par F. Eugène qui semble confirmé par nos mesures.

Pour obtenir des résultats plus précis, il faudra sans doute placer la cellule en atmosphère inerte, et d'autre part, mesurer sa f. é. m. par opposition, ou tout au moins déterminer assez de points de la courbe tension/courant pour pouvoir extrapoler jusqu'à la tension à vide.

GÉOLOGIE. — *Données nouvelles sur l'Albien et l'Aptien de la Champagne humide.* Note de M. **Vladimir Stchepinsky**, transmise par M. Pierre Pruvost.

Les affleurements des terrains crétacés de la bordure orientale du Bassin de Paris, formés surtout de marnes et de sables, sont le plus souvent masqués par des dépôts continentaux récents. Aussi la coupe d'un forage récent à Outines (Marne) permet des précisions nouvelles sur la composition, la faune et l'allure de l'Albien et de l'Aptien en Champagne humide.

A l'Est de Paris, l'auréole albienne occupe la partie orientale du dépar-

tement de la Marne et le coin N-W du département de la Haute-Marne. Sa largeur est d'environ 23 km. Il y a 18 km entre Outines qui se place à la limite de l'Albien et du Cénomanien, et Moëslains (Haute-Marne) où l'Albien vient en contact avec l'Aptien. Le forage d'Outines (1952-1953) est situé à l'extrémité Est du village ($X = 772,20$; $Y = 97,73$; $Z = 133,37$), près du toit de l'Albien.

Une étude très détaillée des carottes prélevées sur les parois de ce puits de 1,5 m de diamètre m'a permis d'établir une coupe précise de l'Albien presque entier et de la partie supérieure de l'Aptien. Tenant compte des variations lithologiques et fauniques, on peut résumer cette coupe comme suit :

Actuel de 0,00 à 1,60 m (ép. 1,60); Albien remanié de 1,60 à 5,70 m (ép. 4,10); Albien supérieur de 5,70 à 59,70 (ép. pars 54,00); Albien inférieur de 59,70 à 74,20 (ép. 14,50); Aptien supérieur de 74,20 à 84,77 (ép. 10,57); Aptien inférieur (ép. pars 1,73); profondeur finale 86,50 m.

Cette interprétation est basée sur les données suivantes :

L'Actuel comprend 0,50 m de terre végétale et 1,10 de limons argilo-sableux jaunes; ailleurs ces limons recouvrent les terrasses fluviatiles datées par les Vertébrés et les outils en silex comme paléolithiques. La zone remaniée de l'Albien est composée d'argiles gris blanchâtre riches en dépôts de $CaCO_3$ laissés à ce niveau par les eaux d'infiltration après la décalcification du sol; il s'agit d'une altération sur place datant d'une époque difficile à préciser.

L'Albien supérieur se compose d'environ 29 m d'argile plastique grise reposant sur 25 m d'argile sableuse grise; il m'a fourni : *Epiaster* sp., *Hoplites auritus* Sow., *H. dentatus* Sow., *Douvilleiceras mammilare* Schl., *Nucula pectinata* Sow., *Leda phaseolina* Mich., *L. vibrayeana* d'Orb., *L. Mariae* d'Orb., *Inoceramus concentricus* Park., *Grammatodon carinatum* Sow., *Solarium* sp., des Gastéropodes de très petite taille et des écailles de Poissons.

L'Albien inférieur est constitué par 11,30 m de sables argileux gris verdâtre plus ou moins glauconieux reposant sur une couche de glauconie mêlée de sable (3,20 m). J'y ai récolté : *Douvilleiceras mammilare* Schl., *Exogyra arduennensis* d'Orb., *Inoceramus concentricus* Park., *Grammatodon carinatum* Sow., *Nucula pectinata* Sow., *Lima cottaldina* d'Orb. (=*parallela*), Gastéropodes de très petite taille, *Serpula Richardi* et bois fossile couvert de pyrite vers la base des sables.

L'Aptien supérieur est représenté par 7,20 m de sables grossiers meubles gris blanc, 3,20 m d'un banc gréseux grossier dur formé de valves d'*Exogyra aquila* Brongn., cimentées par du sable gris blanchâtre très grossier glauconieux et pyriteux et 0,17 m de sable aggloméré fin à petits galets de quartz, argileux, à Huîtres (*E. aquila*), un peu glauconieux.

L'Aptien inférieur commence nettement par l'apparition d'une argile sableuse grasse, plastique gris clair devenant plus pure avec la profondeur.

Les sables verts sont humides à partir de 71 m de profondeur, mais la véri-

table nappe aquifère a été rencontrée dans les sables aptiens à 75,40 m de profondeur (l'eau est montée jusqu'à environ 7 m. de l'orifice).

Aux Côtes Noires près de Moëslains, les altitudes se présentent comme suit, d'après les données qui m'ont été fournies par M. H. Botton, Ingénieur divisionnaire de la Préfecture de la Seine (premier nombre), par rapport à celles d'Outines (deuxième nombre) : toit de l'Albien inférieur + 134,5(+ 73,5), toit de l'Aptien supérieur + 125,0(+ 59,0). Aux Côtes Noires, le niveau de la Marne est à 125,0 — 125,5 m. Dans le puits d'Outines l'eau est montée jusqu'à 126 m.

Conclusions. — La comparaison de la coupe donnée par le forage d'Outines avec celle que l'on observe sur la côte abrupte de la Marne (« Côtes Noires ») à Moëslains permet d'établir l'allure du pendage général, la variation des épaisseurs et le changement de la faune de l'Albien inférieur (« Sables Verts ») : 1° Les couches albiennes et aptiennes plongent de 3,5 à 3,8 m par kilomètre entre Moëslains et Outines (distance 17,5 km, en direction W. S. W.); 2° l'épaisseur de l'Albien inférieur augmente en cette direction, passant de 9,5 m à 14,5 m; 3° la faune de l'Albien inférieur devient plus marine, le bois fossile, très répandu à Moëslains, devient très rare et ne se rencontre qu'à la base à Outines; 4° la véritable nappe aquifère ne se trouve pas dans l'Albien inférieur, mais dans l'Aptien supérieur. Son niveau statique dans le puits correspond à celui de la Marne à Moëslains où le lit de cette rivière se situe dans l'Aptien supérieur; 5° les données du forage d'Outines fournissent une preuve de l'âge aptien des sables aquifères grisâtres, parfois jaunâtres, intercalés entre les argiles aptiennes et les sables verts albiens, problème qui attendait sa solution depuis cent ans. Cet âge aptien est démontré par le banc gréseux à *Exogyra aquila* du puits d'Outines et peut s'étendre aux sables grossiers qui l'encadrent. Cette Huître aptienne a aussi été trouvée par J. Cornuel dans les sables blanc-jaunâtre du même niveau en Haute-Marne (Musée de Saint-Dizier).

RADIO-MÉTÉOROLOGIE. — *Fadings et pertes de contact en ondes ultra-courtes, dus à la présence de couches d'inversion.* Note de M. **Jean Voge**, présentée par M. Pierre Lejay.

Les tracés de rayons électromagnétiques dans un champ donné d'indice de réfraction ont, malgré leur limitation à des ondes suffisamment courtes, servi à expliquer les propagations guidées, les fadings profonds sur liaisons entre avions, et enfin (Price) (1) l'existence de zones d'ombre pour les radars. Nous avons récemment, sur ces bases, soumis au calcul le problème de la propagation en visibilité directe (radioélectrique standard), en présence de couches

(1) *Proc. of the Phys. Soc.*, 66, 1948, p. 59.

d'inversion, couches dans lesquelles le module d'indice de réfraction modifié M décroît avec l'altitude ([2]). Nous avons en particulier précisé les conditions dans lesquelles le rayon direct ou le rayon réfléchi sur le sol étaient supprimés; cette suppression, du moins pour le rayon direct, semble fréquente et peut affecter des liaisons même très dégagées.

Hypothèses : I. Couches d'inversion régulières et stratifiées; M ne dépend que de l'altitude. II. M suit la loi de variation standard en dehors des couches d'inversion. Nous appellerons couche associée à une couche d'inversion élevée en altitude la partie de l'atmosphère située immédiatement au-dessous, où M reste supérieur ou égal à sa valeur au sommet de la couche d'inversion.

Résultats généraux. — 1° Le rayon direct (D) peut être supprimé par une couche d'inversion (J) sur un trajet AB en visibilité standard, si l'un des points A ou B est au-dessus de (J), l'autre étant au-dessus ou à l'intérieur de (J) ou dans la couche associée (K), et si le rayon direct (S) en atmosphère standard entre A et B est coupé par la couche (J).

2° Soit C le point le plus bas sur (S). La suppression de (D) est assurée si A et B sont tous deux au-dessus de (J), C étant à l'intérieur de (J) ou (K).

3° Si la condition précédente n'est pas remplie, la suppression de (D) dépend de la position et des caractéristiques de (J). On se reportera à l'étude précitée ([2]).

4° La suppression du rayon réfléchi sur le sol (R) paraît beaucoup plus rare que celle de (D), ce qui distingue ce cas de celui des réfractions sous-standard. Elle n'est possible que si, simultanément : *a.* la couche (J) ou (K) est à la surface du sol; *b.* (D) est déjà supprimé; *c.* l'inversion est très forte (gradient de M supérieur en valeur absolue au gradient standard) et l'un au moins des points A et B est voisin de la couche (J). En pratique, les conditions *b* ou *c* peuvent parfois se trouver en défaut, si l'hypothèse I est insuffisamment satisfaite.

Conséquences pratiques. — 1° La suppression théorique de (D) ou (R) (rare) se traduira pratiquement par un affaiblissement, croissant avec la fréquence, des champs direct ou réfléchi.

2° L'affaiblissement du champ direct, lorsque la nature du sol ou son profil rendent le coefficient de réflexion très faible, ou lorsque le champ réfléchi est également affaibli, peut conduire à un fading de longue durée.

3° Lorsque le coefficient de réflexion est appréciable, en particulier sur mer, l'affaiblissement du champ direct peut rendre comparables les amplitudes des champs direct et réfléchi et donner lieu à des fadings d'interférence très profonds.

4° Le coefficient de réflexion tant sur terre que sur mer est souvent fluctuant,

---

([2]) J. Voge, Note préliminaire du L. N. R., n° 167, 1953, sous presse.

du moins en ondes centimétriques. La scintillation correspondante du champ réfléchi apparaîtra d'autant plus que le champ direct sera plus atténué.

5° Le champ de diffusion turbulente semble provenir en grande partie de la région de l'espace voisine du trajet des rayons [3]. La suppression de (D) devrait donc aussi l'atténuer, et nous pensons qu'il n'apparaît alors qu'à un niveau nettement inférieur au niveau de propagation en espace libre.

6° Il en résulte qu'un nombre important de scintillations observées pourraient être dues au champ réfléchi. L'étude des périodes de fading, de leurs variations au cours du temps, de la direction des vents (qui influe sur le coefficient de réflexion, sur mer) doit permettre de distinguer les scintillations de réflexion et de diffusion. On peut aussi analyser la polarisation du champ reçu, que les réflexions sur une surface irrégulière ont tendance à modifier. Il n'est d'ailleurs pas exclu qu'une partie des fluctuations du champ réfléchi provienne de la diffusion sur le trajet de (R).

Remarques. — *a.* Une couche d'inversion peut aussi, même sans guidage, étendre la visibilité, pour (D) et encore plus pour (R), au delà de l'horizon standard. *b.* Soit, par exemple, deux trajets de même longueur AB_1 et AB_2 au-dessus d'une couche d'inversion (J) (pas de guidage), B_1 étant au-dessus de l'horizon standard, B_2 au-dessous. La présence de (J) peut simultanément supprimer le rayon direct sur AB_1 et en permettre un sur AB_2.

CYTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur l'origine des cinétosomes et la structure du noyau de l'anthérozoïde des Mousses.* Note de M. **Jean Eymé**, transmise par M. Pierre Dangeard.

Dans une Note antérieure [1], nous avons fait connaître les transformations morphologiques que subissent les spermatides de *Funaria hygrometrica* et de *Sphagnum cymbifolium* durant leur évolution en anthérozoïdes. De nouvelles recherches, effectuées sur *Catharinea undulata*, nous ont permis d'établir l'origine de l'appareil cinéto-flagellaire et de suivre les modifications structurales du noyau pendant la maturation du gamète.

1° *Origine des cinétosomes.* — L'anthérozoïde de *Catharinea undulata* est constitué d'un corps allongé et spiralé; deux flagelles sont insérés à sa partie antérieure, au niveau du corps apical. Pour beaucoup d'Auteurs, ces flagelles seraient portés à l'une des extrémités d'un blépharoplaste plus ou moins allongé qui s'édifierait à partir d'un centrosome présent à l'un des pôles de la dernière mitose. Or, l'examen des ultimes divisions cellulaires de l'anthéridie nous permet d'affirmer qu'aucun granule, analogue à un centrosome, n'est

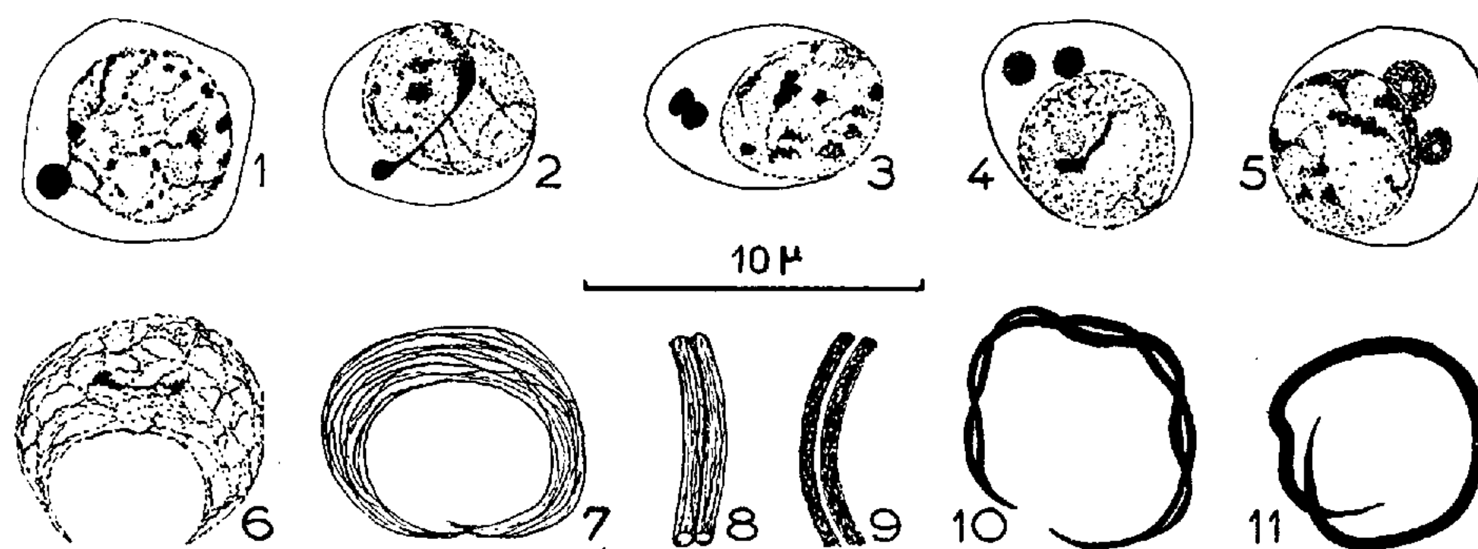
---

(3) J. Voge, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 351.

(1) J. Eymé, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 657.

présent aux pôles des fuseaux achromatiques. Par contre, nous avons suivi, à partir d'un corpuscule de chromatine extrus du noyau dans le cytoplasme, l'individualisation de deux *cinétosomes* (suivant la terminologie de Chatton) à partir desquels se constituent deux flagelles.

La chromatine des noyaux des spermatides de *Catharinea* se présente sous forme de chromocentres de taille variée unis par un réticulum délicat. L'un d'entre eux, plus volumineux que les autres, et généralement situé au voisinage du nucléole, se rapproche de la membrane nucléaire. Il fait progressivement saillie en dehors d'elle et étire les fins tractus du réseau chromatinien auquel il est relié (*fig.* 1). Il se détache peu à peu du noyau et se localise dans le cytoplasme où il conserve un certain temps son caractère Feulgen-positif. Une zone incolore persiste à l'emplacement qu'il occupait dans le noyau. Le corpuscule extrus reste rattaché momentanément à un chromocentre intranucléaire par un trabécule de chromatine (*fig.* 2).



Spermatogenèse de *Catharinea undulata*. — Fig. 1 à 5 : extrusion de chromatine dans le cytoplasme des spermatides. — Fig. 6 à 11 : modifications de la structure du noyau au cours de l'évolution des spermatides en anthérozoïdes.

Le globule de chromatine expulsé dans le cytoplasme est en forme de sphère d'environ 1 à 1 µ et demi de diamètre. Il est d'abord fortement Feulgen-positif, puis sa chromaticité s'atténue légèrement. Il se scinde en deux globules de taille sensiblement identique qui sont primitivement accolés au voisinage de la membrane nucléaire, puis qui se disposent librement dans le cytoplasme (*fig.* 3 et 4). Une sorte de petite vacuole incolore apparaît au centre de chacun d'eux (*fig.* 5). Les extrusions tout entières perdent ensuite la propriété de recolorer le réactif de Schiff. Leur sidérophilie permet cependant de les reconnaître à côté du plastidome et de suivre leur destinée dans la spermatide, car ces granules se comportent désormais comme des cinétosomes. Les flagelles qui naissent à partir d'eux s'allongent très rapidement et restent accolés l'un à l'autre jusqu'à ce qu'ils aient atteint leur taille définitive.

2° *Structure du noyau de l'anthérozoïde.* — Lorsque le développement de l'appareil flagellaire est terminé, les cinétosomes exercent une attraction envers le noyau. L'apparition d'une apophyse nucléaire en forme de bec, et dirigée

vers les racines flagellaires, est suivie d'un étirement général de la substance nucléaire. Le noyau, entraîné à la suite des cinétosomes et du plaste apical dans un mouvement circulaire à la périphérie de la spermatide, prend la forme d'un croissant dont les extrémités sont de plus en plus effilées.

Ces modifications morphologiques sont accompagnées de remaniements profonds dans la disposition de la chromatine. Les mailles du réticulum sont tout d'abord étirées suivant le plus grand axe du noyau (*fig.* 6). La taille des chromocentres s'uniformise et les tractus qui les relient deviennent plus apparents. Les anastomoses transversales disparaissent au profit des filaments chromonématiques longitudinaux (*fig.* 7). A ce moment, une fissuration longitudinale provoque le partage du noyau en deux cordons cylindriques parallèles d'épaisseur équivalente (*fig.* 8 et 9). Ces cordons nucléaires ont été mis en évidence grâce à la réaction de Feulgen et colorés subvitalement par le Rouge neutre. Par la suite, chacun d'eux présente une série de renflements réguliers provoqués apparemment par la spiralisation des chromonemas. Puis le rapprochement des spires, et peut-être aussi un accroissement de chromatine, font disparaître toute structure de ces cordons nucléaires qui se présentent sous forme de deux filaments entièrement Feulgen-positifs. Finalement, ils s'entrelacent réciproquement, chacun décrivant une ligne hélicoïdale (*fig.* 10). Par la suite, leur accolement est si parfait qu'ils ne peuvent plus être distingués l'un de l'autre dans le noyau filiforme de l'anthérozoïde mûr (*fig.* 11).

ENDOCRINOLOGIE. — *Action des différentes hormones sexuelles sur le canal déférent du Campagnol des champs* (Microtus arvalis *P.*) *castré et surrénalectomisé*. Note de M. **Paul Delost**, présentée par M. Antoine Lacassagne.

Le développement de l'épithélium du canal déférent des campagnols des champs pendant le repos sexuel hivernal et après castration, met en évidence l'action de la surrénale sur le tractus génital; les hormones sexuelles produisent des effets différents sur ce récepteur sexuel chez l'animal castré et surrénalectomisé.

La castration provoque de profondes modifications des voies génitales chez le *Microtus arvalis* mâle adulte :

— dans le *canal déférent* : alors que la couche musculaire s'atrophie, l'épithélium prend un aspect histologique très différent de celui que l'on rencontre chez l'animal en activité sexuelle (hypertrophie très importante, nombreuses franges épithéliales, absence de poils, sécrétion dans la lumière du canal ;

— la *queue de l'épididyme* est le siège d'une sécrétion très abondante.

La surrénale est responsable de ces modifications histologiques; en effet, la surrénalectomie bilatérale chez le castrat entraîne l'atrophie totale de l'épithélium déférentiel et la disparition de la sécrétion épididymaire ([1]).

([1]) *J. Physiol.*, 45, 1953, p. 100-102.

Nous avons étudié les effets des différentes hormones sexuelles chez l'animal castré et surrénalectomisé ; voici les principaux résultats :

1° le *propionate de testostérone* : les doses de 35 à 80 γ, en 7 à 20 jours rétablissent, au niveau de l'épithélium déférentiel, un état voisin de celui de l'adulte normal ; les doses plus faibles, 8 à 10 γ, en 10 à 15 jours, ne modifient pas l'atrophie déférentielle ;

2° le *benzoate d'œstradiol*, même à des doses élevées, 200 γ à 5 mg, en 10 à 20 jours, est sans effet sur l'atrophie déférentielle ;

3° il en est de même avec la *progestérone*, injectée aux doses de 5 à 17 mg en 8 à 12 jours ;

4° la *cortisone* (deux animaux) : 25 mg en 15 jours, ont provoqué une très forte hypertrophie de l'épithélium déférentiel et une sécrétion abondante dans la queue de l'épididyme, comme chez l'animal castré.

BIOLOGIE. — *Sur quelques aspects cytologiques et cytochimiques de la fécondation chez les Rongeurs.* Note (*) de M. **Kurt S. Ludwig**, présentée par M. Robert Courrier.

La fécondation de l'œuf, chez le Rat et le Hamster, a été étudiée par montage *in toto* et mise en évidence des acides nucléiques. Le fait imprévu est ainsi apparu que la formation des pronucléi s'accompagne d'une modification intime dans la constitution des acides désoxyribonucléiques, dont les réactions sont profondément altérées.

En 1952, A. Dalcq a mis au point une méthode permettant l'étude cytochimique des œufs de Rongeurs après montage *in toto* [1]. Plus récemment, cet auteur a fait connaître les avantages et les enseignements de la fixation aux vapeurs de OsO^4 [2]. Au cours d'un séjour dans le même laboratoire, j'ai pu adapter cette méthode à l'étude de la fécondation, dont la cytologie n'est connue que par quelques images sans portée cytochimique.

J'ai opéré sur le Rat et le Hamster, dont les œufs relativement petits se prêtent bien au montage *in toto* et à une analyse microscopique intégrale. Les stades voulus ont été recueillis en sélectionnant, par examen à frais du contenu vaginal, une ♀ en plein œstrous et en la faisant cohabiter avec un ♂ bien actif. L'examen vaginal étant renouvelé d'heure en heure, la recherche des œufs était ensuite faite entre 3 h et 3 h 30 mn après la constatation des spermies. Les deux complexes tubo-ovariens étaient prélevés simultanément. Les œufs, découverts par le procédé

(*) Séance du 3 août 1953.

(1) *Bull. Ac. Roy. de Méd. de Belgique*, 6e série, 17, 1952, p. 232 à 268.

(2) *C. R. Soc. Biol. de Nancy*, séance de mai 1953, sous presse (2 notes).

usuel [3], sont débarrassés de leurs cellules folliculeuses à l'aide d'hyaluronidase et portés dans une goutte de Tyrode posée sur un porte-objet.

Les premières observations ont été faites par fixation aux vapeurs d'OsO^4 (cf. *supra*) et ont immédiatement montré que dès sa pénétration dans le cytoplasme la tête spermatique *cessait d'être Feulgen-positive.* Dans la suite, une nouvelle amélioration du procédé a assuré une fixation presque idéale, avec toutes possibilités de détection des acides nucléiques. L'innovation, toute simple, consiste en ce que les œufs libérés sont placés dans une goutte légèrement étalée de Tyrode contenant 1/6 d'albumine fraîche. Le porte-objet est soumis, *sans le retourner*, aux vapeurs d'alcool jusqu'à coagulation de la goutte (1 à 2 mn). La fixation est consolidée par immersion pendant 15 mn au moins dans l'alcool à 95°. La coloration est faite sur le champ. Entre le prélèvement et la fixation, il s'écoule 20 mn pour le premier oviducte, 40 pour les deux. L'examen peut être fait moins de 2 h après le début des opérations, de sorte que l'investigation a pu progresser jour par jour, en connaissance de cause.

Mes observations ont porté jusqu'ici sur 28 œufs de Rat, provenant de 11 ♀, et 26 œufs de Hamster, provenant de 7 ♀, tous d'apparence parfaitement normale, impeccablement fixés et colorés, étudiés avec les meilleurs moyens optiques actuellement disponibles. Bon nombre d'œufs vierges (deux fois plus) ont été nécessairement recueillis aussi et ont servi de point de comparaison. A diverses reprises, après avoir vu sous le binoculaire les œufs assaillis par les spermatozoïdes (encore actifs dans la goutte albumineuse), j'ai obtenu par fixation un mélange d'œufs vierges et récemment fécondés. D'après ces documents, les événements peuvent être sériés en trois phases.

1° *La prise de contact* (9 œufs de Rat, 3 de Hamster). — Le spermatozoïde perfore la zone pellucide qui se décolle immédiatement et l'espace périvitellin est déjà formé alors qu'une partie du flagelle est encore à l'extérieur. La tête spermatique s'applique par toute sa longueur sur la surface de l'ooplasme, tandis que la queue ondule sur le plasmolemme. La tête peut être située à toute latitude, mais de préférence dans la moitié animale. L'orientation du fuseau reste tangentielle. Ses chromosomes, comme la tête spermatique, sont colorables par le vert de méthyle et le Feulgen.

2° *Incorporation du spermatozoïde* (11 œufs de Rat et 13 de Hamster). — La tête spermatique s'enfonce dans l'ooplasme, qui la recouvre. Il est difficile de dire dans quelle mesure la pièce intermédiaire et le flagelle pénètrent, car ils subissent rapidement, en tout ou en partie, une sorte de lyse dont on surprend les débris pyronophiles. Immédiatement, la

---

(3) *Cf.* Dalcq, *Proc. Kon. Ned. Akad. d. Wet.*, série C., 54, 1951, p. 351-372 et 469-477, (*cf.* p. 353).

tête se met à gonfler. Son acrosome se détache, pâlit et se lyse. La partie nucléaire forme une vésicule claire, d'abord un peu allongée; seule sa périphérie montre des traces de colorabilité par la pyronine et, plus en dehors, par le vert de méthyle ou le Feulgen. Le réactif de Schiff appliqué *sans hydrolyse préalable* colore légèrement mais nettement ces mêmes matériaux périphériques. Il n'y a pas d'aster ♂ décelable ni de signe de rotation. Simultanément, le fuseau pivote, devient radiaire, et l'expulsion du 2d globule polaire survient très vite. A la télophase, le jeune pronucléus ♀ présente la même évolution que le pronucléus ♂ : aspect de vésicule claire, coque irrégulière *prenant la pyronine* et le vert de méthyle en dehors, traces de Feulgen, et *Schiff positif* au même niveau. Ces modifications manquent dans le noyau du globule polaire.

3° *Formation des pronucléi* (8 œufs de Rat et 10 de Hamster). — Autour de la vésicule nucléaire de chaque pronucléus apparaît, probablement par imbibition, une zone claire, dont la limite répond à la future membrane nucléaire. Dans la vésicule elle-même se dessinent des filaments *pyronophiles, Schiff positifs*, mais ne prenant ni le vert de méthyle ni le Feulgen (la périphérie est aussi devenue négative). L'espace occupé par la vésicule augmente aux dépens de la zone claire. Au sein du réseau intérieur apparaît un intervalle qui devient un assez gros nucléole très légèrement rosé. Au cours des heures suivantes, quand plusieurs autres nucléoles se seront formés, les réactions habituelles de l'A. D. N. réapparaîtront dans les filaments chromosomiaux, au contact des nucléoles, et en premier lieu, sur le gros nucléole initial.

Quelques cas de polyspermie ont été relevés.

Conclusion. — La fécondation s'opère chez les deux Rongeurs étudiés par incorporation de la tête spermatique au cortex, sans rotation perceptible. Elle entraîne dans le noyau ♂, et aussi dans le noyau télophasique ♀, une modification qui comporte une altération passagère, mais remarquable, des réactions considérées comme caractéristiques de l'A. D. N.

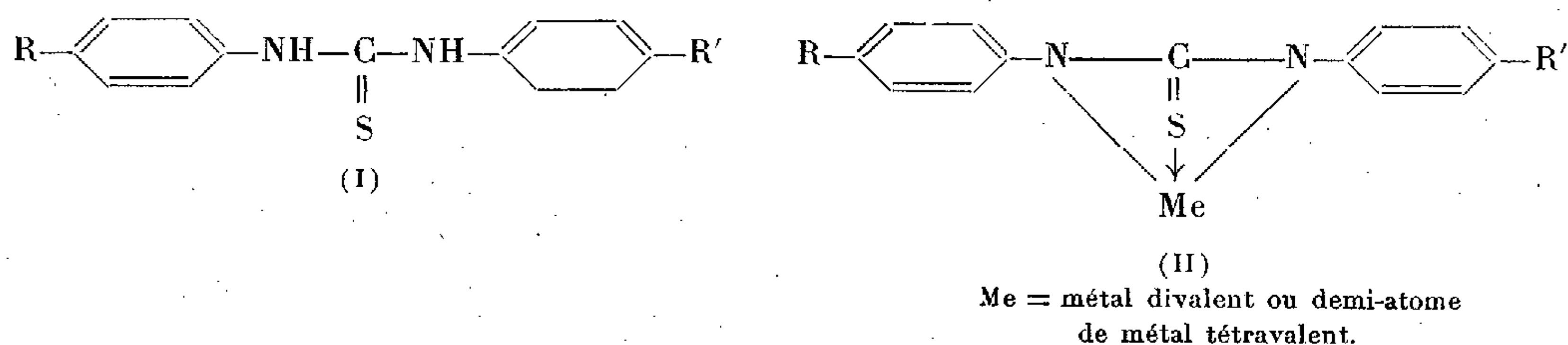
CHIMIE THÉRAPEUTIQUE. — *Sur les composés tuberculostatiques du groupe de la thiourée et leur mécanisme d'action.* Note de MM. **Buu-Hoï** et **Ng. Dat Xuong**, présentée par M. Antoine Lacassagne.

Description d'une série de N.N′-diarylthiourées nouvelles d'intérêt pharmacodynamique possible en tant que substances tuberculostatiques, et discussion du mécanisme d'action des composés appartenant à ce groupe.

Poursuivant nos recherches sur les relations entre l'activité tuberculostatique et les propriétés complexantes des molécules organiques vis-à-vis des métaux [1],

(1) Buu-Hoï, Xuong, Binon et Nam, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 329; Duval, Buu-Hoï, Xuong et Jacquinot, *Microchimica Acta*, 1953 (sous presse).

nous avons étudié les composés appartenant au groupe de la thiourée, dont le pouvoir de chélation est bien connu. La thiourée $NH_2—CS—NH_2$ inhibe légèrement la croissance du bacille tuberculeux *in vitro*, comme l'ont montré Jouin et l'un de nous (²), cette propriété pouvant être exaltée par des substitutions adéquates : ainsi, l'allylthiourée est environ deux fois plus active, et la *p*-aminophénylsulfonylthiourée l'est cinquante fois plus. Un regain d'intérêt vient d'être apporté à ce type de substances par la découverte de l'activité tuberculostatique considérable *in vivo* de certaines N.N'-diarylthiourées telles que le 4.4'-diéthoxythiocarbanilide ou le 4.4'-di-*n*-butoxythiocarbanilide (³).



Me = métal divalent ou demi-atome de métal tétravalent.

Ayant confirmé ces dernières observations, nous avons entrepris la synthèse et l'étude des propriétés tuberculostatiques et complexantes de nombreuses N.N'-diarylthiourées qui, à notre connaissance, n'ont pas encore été signalées dans la bibliographie. Le tableau ci-après réunit plusieurs de ces thiocarbanilides nouveaux. L'évaluation pharmacodynamique de ces produits, qui sera décrite ailleurs, indique qu'un grand nombre d'entre eux, tels que le 4.4'-di-*n*-propoxythiocarbanilide, possèdent une activité tuberculostatique élevée chez la Souris, alors que le thiocarbanilide lui-même est totalement inactif. Par contre, les propriétés complexantes vis-à-vis des métaux sont sensiblement les mêmes chez les composés biologiquement actifs et chez le thiocarbanilide. Il est alors logique de supposer que l'activité tuberculostatique chez les composés de ce groupe est conditionnée d'une part, par la présence du toxophore complexant —NH—CS—NH—, et d'autre part, par des caractéristiques physiques adéquates telles que des coefficients de partage entre phases aqueuses et phases lipidiques favorables à la pénétration dans les tissus de l'organisme et dans les bacilles eux-mêmes. Notre hypothèse entraîne comme conséquence que toute modification du groupe —NH—CS—NH— qui empêcherait la formation des complexes métalliques de formule (II), entraînerait la suppression de l'activité tuberculostatique. C'est précisément ce qui a été observé avec le 4.4'-diéthoxy-N-méthylthiocarbanilide. Quant au rôle des coefficients de partage du type de celui de Meyer et Overton, il est confirmé par le parallélisme remarquable entre l'influence des radicaux alkyles sur le

(²) Jouin et Buu-Hoï, *Ann. Inst. Pasteur*, 72, 1946, p. 580.

(³) Mayer, Eisman et Konopka, *Proc. Soc. Exp. Biol.*, 1953 (sous presse); Huebner, Marsh, Mizzoni, Mull, Schroeder, Troxell et Scholz, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 2274.

pouvoir hypnotique des arylalkylthiourées ([1]), et celle des mêmes radicaux sur l'activité tuberculostatique des thiocarbanilides : dans les deux cas, le maximum d'action pharmacodynamique est conféré par les chaînes propyles et butyles.

Thiocarbanilides de formule générale (I).

Substitutions	Formules brutes.	Point de fusion.	% N calculés.	% N trouvés.
4-éthoxy-4'-*n*-propoxy-	$C_{18}H_{22}N_2O_2S$	186-187°	8,5	8,4
4-éthoxy-4'-*n*-butoxy-	$C_{19}H_{24}N_2O_2S$	168-169	8,1	7,8
4-éthoxy-4'-isobutoxy-	$C_{19}H_{24}N_2O_2S$	177-179	8,1	7,9
4-éthoxy-4'-*n*-amyloxy-	$C_{20}H_{26}N_2O_2S$	161-162	7,8	7,5
4-éthoxy-4'-isoamyloxy-	$C_{20}H_{26}N_2O_2S$	171-172	7,8	7,6
4.4'-di-*n*-propoxy-	$C_{19}H_{24}N_2O_2S$	185-186	8,1	8,0
4-*n*-propoxy-4'-*n*-butoxy-	$C_{20}H_{26}N_2O_2S$	179-180	7,8	7,8
4-*n*-propoxy-4'-isoamyloxy-	$C_{21}H_{28}N_2O_2S$	155-156	7,5	7,2
4.4'-di-isobutoxy-	$C_{21}H_{28}N_2O_2S$	147-148	7,5	7,2
4-*n*-butoxy-4'-isobutoxy-	$C_{21}H_{28}N_2O_2S$	161-162	7,5	7,4
4-*n*-butoxy-4'-isoamyloxy-	$C_{22}H_{30}N_2O_2S$	153-154	7,3	7,2
4-*n*-butoxy-4'-*n*-amyloxy-	$C_{22}H_{30}N_2O_2S$	174-175	7,3	7,1
4-isobutoxy-4'-isoamyloxy-	$C_{22}H_{30}N_2O_2S$	139-140	7,3	7,1
4.4'-di-*n*-amyloxy-	$C_{23}H_{32}N_2O_2S$	154-154	7,0	7,1
4.4'-di-isoamyloxy-	$C_{23}H_{32}N_2O_2S$	148-149	7,0	7,0
4-*n*-amyloxy-4'-isoamyloxy-	$C_{23}H_{32}N_2O_2S$	138-139	7,0	6,8
4-isoamyloxy-4'-diméthylamino-	$C_{20}H_{27}N_3OS$	142-143	11,8	11,6
4-*n*-butoxy-4'-sulfamido-	$C_{17}H_{21}N_3O_3S_2$	235-236	11,1	11,0
4'-isoamyloxy-4'-sulfamido-	$C_{18}H_{23}N_3O_3S_2$	224-225	10,7	10,5
4-bromo-4-isoamyloxy-	$C_{17}H_{21}BrN_2OS$	196-197	7,3	7,0

Les N.N'-diarylthiourées symétriques ont été préparées par action du sulfure de carbone sur une amine en présence de soufre, et les N.N'-diarylthiourées dissymétriques, en faisant réagir un arylsénévol Ar—N=C=S sur une amine. Dans les deux cas, se sont des substances cristallisant de l'alcool en paillettes incolores, de saveur fortement amère, et dont une particularité constante est que leur point de fusion (pris au bloc Maquenne) varie de façon considérable avec la vitesse de chauffage.

La séance est levée à 15 h 35 m.

L. B.

([1]) De Beer, Buck, Ide et Hjort, *J. Pharmacol. Exp. Therap.*, 57, 1936, p. 19.

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 7 SEPTEMBRE 1953.

PRÉSIDENCE DE M. ALBERT CAQUOT.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS
DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur un mécanisme du polissage électrolytique.*

Note de MM. EUGÈNE DARMOIS et ISRAËL EPELBOIN.

On explique le polissage électrolytique dans les solutions contenant des ions ClO_4^- par leur adsorption à la surface du métal à polir; la couche ainsi formée créerait un champ électrique suffisamment intense pour faire passer directement en solution les ions métalliques du réseau. Ce mécanisme peut aussi partiellement expliquer d'autres procédés de polissage.

On sait que pendant le polissage électrolytique, l'ion métallique quitte l'anode essentiellement par diffusion et que le courant i de polissage est proportionnel au gradient de concentration anodique (1). C'est d'ailleurs la raison pour laquelle l'opération est susceptible de ne pas modifier le profil macroscopique et ces considérations sont à la base de la technique d'amincissement très poussé des fils puisque celle-ci consiste à déterminer une répartition correcte des produits de diffusion (2).

Il est cependant reconnu que la diffusion ne peut causer le polissage à l'échelle microscopique, ni la mise en évidence de la structure du métal et l'obtention de surfaces métalliques exemptes d'impuretés. Certains auteurs pensent que la couche anodique pourrait comprendre, entre le métal et la couche de diffusion, une mince pellicule d'oxyde qui se dissoudrait chimiquement dans cette dernière. Le métal serait ainsi protégé d'une attaque chimique directe et cette pellicule assurerait une dissolution uniforme par un effet de diffusion ou de résistance.

Il faut cependant remarquer que la force électromotrice de diffusion V_d est de signe contraire à la chute de tension V_r provoquée par la résistance de la couche anodique ainsi qu'à la tension anodique globale V. Au cours du polis-

---

(1) W. ELMORE, *J. Applied Phys.*, 10, 1939, p. 724 et 11, 1940, p. 797.

(2) I. EPELBOIN et A. GHAHERI, *J. Phys.*, 12, 1951, p. 884.

sage dans des électrolytes contenant des ions ClO_4^- et des produits avides d'eau comme l'anhydride acétique ou les alcools, l'étude expérimentale de l'impédance Z de la cellule électrolytique montre que pour une tension V_m correspondant au maximum de V/I et simultanément à celui de Z, il se forme une couche presque anhydre autour de l'anode [3]. Or, elle ne semble pas renfermer une pellicule d'oxyde car il n'en a pas été observé à la surface du métal poli; cette pellicule ne peut cependant pas être détruite périodiquement au cours de l'opération puisque le courant i ne présente pas d'impulsions caractéristiques comme il s'en produit lors de la formation, puis de la destruction, de la pellicule d'oxyde sur l'argent poli dans une solution de cyanure de potassium [4].

Une pellicule d'oxyde n'est d'ailleurs pas nécessaire pour expliquer le mécanisme du polissage électrolytique si l'on admet que le phénomène initial de l'électrolyse est la formation, à l'électrode, d'une couche d'ions adsorbés responsable en grande partie des surtensions [5]. Si l'on considère la surface anodique complètement garnie d'anions, comme c'est probablement le cas en milieu anhydre, la densité de charge est $\sigma = 2,4 \times 10^{22}/\sqrt{3}a^2$ C. G. S. E. S (a, rayon des anions). En calculant le potentiel de contact V_c à partir des formules usuelles $V_c = E\, a.10^{-8} = 4\pi\sigma a.10^{-8}$, on trouve, pour les anions ClO_4^- ($a = 2,4 \times 10^{-8}$), $V_c = 21,7$ V. Notons que si l'on se place dans des conditions telles que l'on ait $V_d \simeq -V_r$, V_c est du même ordre de grandeur que V_m pour les solutions d'ions ClO_4^- introduits sous forme d'acide ou de sel dans l'acide acétique ou l'alcool éthylique. Pour contrôler la condition $V_d = -V_r$, on mesure V_d en mettant la cellule en court-circuit et on calcule V_r à partir de la résistance ohmique de la couche anodique.

Or, des vérifications de l'état de surface au microscope optique et au microscope électronique, la mesure des franges d'interférence et celle du pouvoir réflecteur de gros cristaux d'aluminium pur montrent que cette tension V_m est caractéristique des meilleures conditions de polissage.

D'autre part, pour que le polissage électrolytique s'effectue sans intervention d'un processus chimique dans le phénomène initial, il faut que l'énergie W nécessaire pour extraire à froid les ions métalliques du réseau ne dépasse pas celle fournie par le champ électrique dû à la couche adsorbée. Nous avons déterminé W en retranchant la chaleur d'hydratation aux chaleurs d'ionisation et de sublimation. La première ne se trouvant pas dans les tables, nous l'avons calculée dans le cas des chlorures, en retranchant la chaleur d'hydratation du chlore (87 Calkg) de l'énergie de cohésion (rapportée aux ions) et de la chaleur de dissolution.

([3]) I. Epelboin, *Colloque C. N. R. S.* (1952), *Electrolyse* C. 137.

([4]) E. Darmois et S. Dolinski, *Comptes rendus*, **228**, 1949, p. 389.

([5]) E. Darmois, *J. Chim. Phys.*, **49**, 1952, C. 151.

On trouve les résultats suivants :

Ions.	Na^+.	Mg^{++}.	Al^{+++}.	Fe^{++}.	Fe^{+++}.	Ni^{++}.	Cu^{++}.	Pb^{++}.	Hg^{++}.
W(eV).......	2,6	6,0	11,5	9,0	14,8	10,7	10,2	9,2	10,4

Ces résultats montrent que l'électrolyse par passage direct en solution des ions métalliques du réseau peut se produire à une tension inférieure à V_m. Il est évident qu'au début, les anions se fixent de préférence aux défauts de la surface, aux emplacements où l'énergie libre de sortie des ions du réseau est la plus faible; d'ailleurs, la variation du courant i avec le degré de pureté du métal et avec la grosseur des cristaux montre qu'il croît en fonction de l'énergie libre de sortie des ions du réseau. Ceci permet d'ailleurs d'expliquer pourquoi le palier du courant i (en fonction de la tension V) débute aux tensions inférieures à V_m car l'accroissement, à tension croissante, du nombre des points de dissolution, doit compenser la difficulté de fixation des anions sur les parties planes et sans défaut de la surface. Au delà du palier, c'est-à-dire aux tensions supérieures à V_m, commence un nouveau phénomène et l'on pourrait expliquer le dégagement d'oxygène par la décharge des ions OH^- qui, perturbant l'adsorption de ClO_4^-, entraînerait un accroissement considérable de i et la corrosion du métal.

On peut partiellement étendre cette explication du mécanisme du polissage électrolytique en présence d'ions ClO_4^- à l'ensemble des procédés de polissage utilisant des anions dont le rayon de Stokes est inférieur au rayon cristallin. Ces anions serviraient uniquement à créer la couche adsorbée à la surface de l'anode; cela expliquerait d'ailleurs la raison pour laquelle la solution doit en contenir une concentration minimum qui peut être largement dépassée sans inconvénient et pourquoi ils peuvent indifféremment être introduits par l'intermédiaire des acides ou de leurs sels. Par contre, la quantité et le degré d'hydratation des cations de la solution influencent les conditions de polissage.

L'accroissement de Z et son maximum, à tension croissante, liés à l'adsorption de ClO_4^- se retrouvent avec d'autres modes de polissage. On l'obtient en particulier avec les chlorures fondus ainsi que dans certains procédés de dissolution sélective du platine en courant alternatif en présence de l'anion Cl^-.

Enfin, l'origine du palier du courant de polissage est à rapprocher de celle du palier du courant de décharge dans les gaz à basse pression. Le polissage par pulvérisation cathodique peut en effet s'effectuer sans pellicule d'oxyde [6] et cela signifie que l'analogie de fonctionnement entre les deux modes de polissage peut être due à la production, à la surface du métal, d'une tension suffisante pour extraire à froid les électrons et les ions métalliques du réseau.

---

(6) Communication privée de M. Fert, du Laboratoire d'Optique électronique de l'Université de Toulouse.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Spectre d'absorption infrarouge d'un ozonide cristallisé : L'ozonide de la* Δ9-10-*octaline*. Note (*) de MM. **Émile Briner** et **Édouard Dallwigk.**

Comme il l'a été exposé, dans une Note précédente [1], l'ozonation de nombreux composés organiques à double liaison, fait apparaître de nouvelles bandes dans leur spectre d'absorption infrarouge. Parmi ces bandes, celle particulièrement marquée, considérée comme la plus caractéristique des ozonides, se trouve dans le domaine de fréquence 1680-1770 cm^{-1}.

La méthode quantitative utilisée dans ces déterminations a consisté à opérer sur des solutions du produit à ozoner, en s'en tenant à des degrés d'ozonation modérés. On évite ainsi d'avoir à isoler les ozonides qui, presque toujours, sont des produits huileux sujets à des transformations spontanées. Or, il nous a été possible de confirmer le résultat ci-dessus indiqué, en opérant directement sur un ozonide qui a pu être obtenu à l'état bien cristallisé : l'ozonide de la Δ9-10-octaline [2], celui-ci étant soumis [3] aux mesures spectrographiques sous forme d'une poudre cristalline dispersée dans le nujol (huile de paraffine) [4].

Dans la figure A sont représentés, en I le spectre d'absorption infrarouge de l'octaline et en II celui de l'ozonide cristallisé. Dans II apparaît à la fréquence 1701 cm^{-1} la forte bande caractéristique dont il a été question plus haut [1]. Dans cette région l'octaline (spectre I), pas plus que le nujol ne présente de bande. En revanche, la forte bande, à 1160 cm^{-1}, de l'octaline, est complètement absente dans le spectre II.

D'autre part, en ozonant progressivement et quantitativement selon la méthode rappelée plus haut, l'octaline en solution 1 molaire dans le tétrachlorure de carbone, nous avons obtenu les spectres représentés dans la figure B; ils se rapportent, I à la solution d'octaline dans CCl_4, II et III à cette même solution ozonée respectivement à 30 et 60 %.

(*) Séance du 31 août 1953.

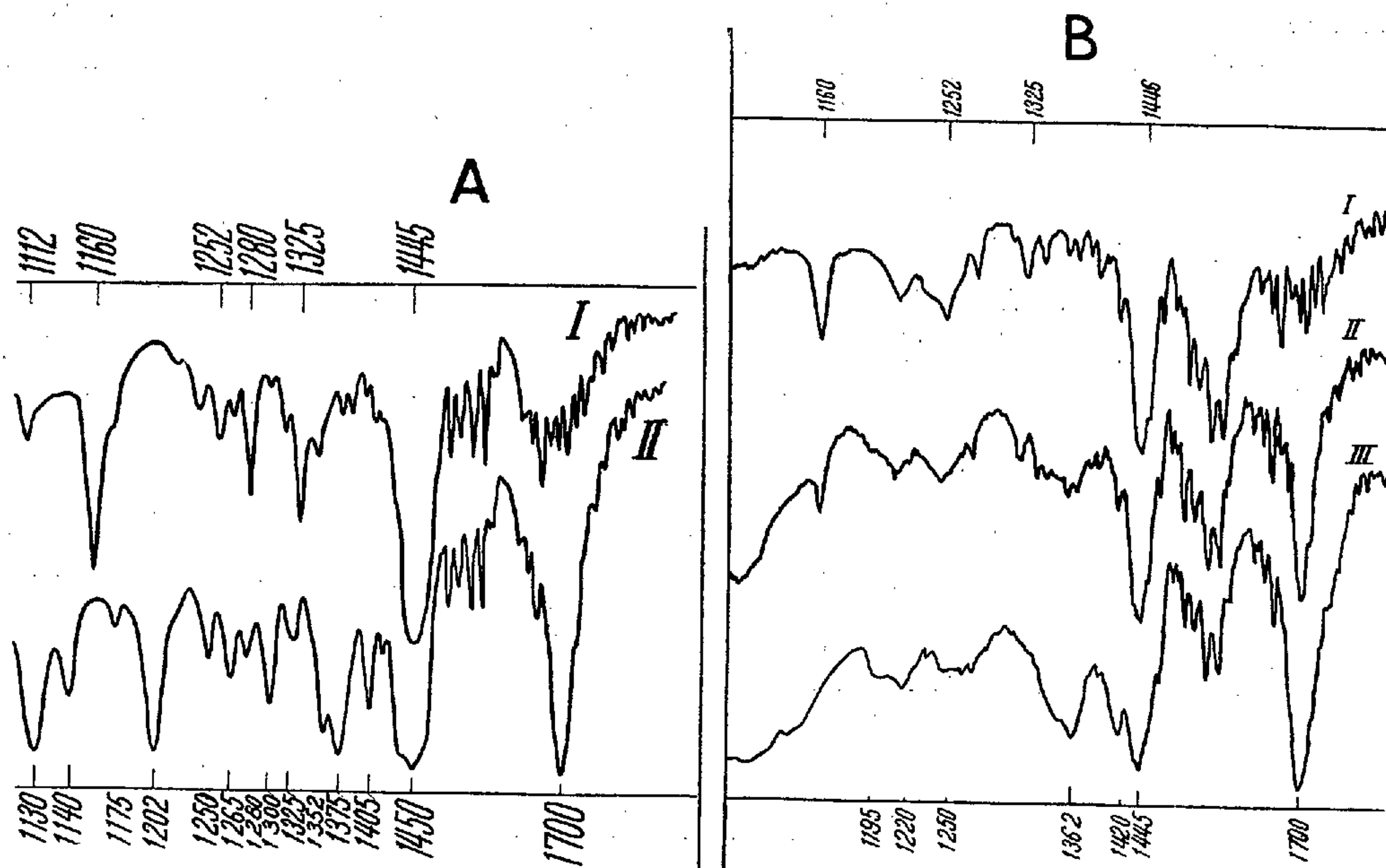
(1) E. Briner, B. Susz et E. Dallwigk, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 1932.

(2) Il a été préparé pour la première fois par Hückel, Daneel, Schwarz et Gercke; son analyse répond bien à la formule brute attendue $C_{10}H_{16}O_3$; *Lieb. Ann.*, 474, 1929, p. 123.

(3) Pour le détail de la préparation de l'ozonide et des mesures, *voir* E. Dallwigk et E. Briner, *Helv. Chim. Acta*, 36, 1953, p. 1166.

(4) Dans un article récent : J. E. Richmond et K. I. Altman, *The ozonolysis of substituted maleic acid imides and its application to the degradation of porphyrins*, les auteurs ont reconnu dans les spectres d'absorption des ozonides cristallisés de méthyl-éthylmaléimide et d'imide d'acide hématinique de fortes bandes à la longueur d'onde 5,8 μ c'est-à-dire à la fréquence 1725 cm^{-1}; elles sont bien dans le domaine spectral où, selon nos travaux antérieurs, se trouve la bande que nous considérons comme caractéristique des ozonides (*J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 4368).

Comme on le voit, à la même fréquence 1701 cm^{-1} que dans le cas de l'ozonide cristallisé, apparaissent dans II et III de fortes bandes, celle de III naturellement plus accentuée en raison du degré d'ozonation deux fois plus élevé. En outre, la bande 1160 cm^{-1}, de l'octaline, déjà très diminuée en II, a disparu en III. Ce sont bien là des confirmations de l'appartenance à l'ozonide de la bande 1701 cm^{-1}.



Mais on peut tirer d'autres déductions intéressantes de la comparaison des résultats obtenus dans les opérations pratiquées selon les deux modes de détermination.

En effet, si, en ce qui concerne la position de la bande 1701 cm^{-1}, l'ozonide cristallisé et les produits d'ozonation de l'octaline en solution dans le tétrachlorure de carbone sont identiques, ils diffèrent complètement par une autre propriété : leur solubilité dans ce dissolvant. Celle-ci est, comme nous l'avons reconnu, extrêmement faible pour l'ozonide cristallisé. Or dans les solutions 1 molaire d'octaline, restées transparentes après ozonation à 30 et même à 60 %, l'ozonide se trouve respectivement à la concentration 0,3 et 0,6 molaire.

D'autre part, spectralement, la différence de solubilité résulte des constatations suivantes : Dans les spectres obtenus directement, comme il l'a été dit, sur les petits cristaux de l'ozonide, la bande 1701 cm (*fig.* A II) est particulièrement forte, car ainsi l'ozonide se trouve à un état très concentré; mais, dans le spectre de la solution saturée en ozonide cristallisé, la bande est à peine apparente. En revanche, les solutions d'octaline ozonées dans CCl_4 où l'ozonide se trouve respectivement aux concentrations indiquées ci-dessus, présentent les fortes bandes 1701 cm^{-1} figurant en II et III dans la figure B.

De ces données, nous avons conclu que l'ozonide d'octaline devait exister sous deux formes : l'une, monomère, celle de l'ozonide obtenu à l'état dissous, l'autre, dimère, celle de l'ozonide cristallisé. Les études chimiques des ozonides, et spécialement de l'ozonide d'octaline, nous ont confirmé dans cette opinion ([5]). Quant à la constitution de ce groupement, il a été relevé précédemment ([6]) que le domaine de fréquences, dans lequel on trouve la bande qui le caractérise dans les différents ozonides étudiés, est celui qui est attribué aux doubles liaisons. Tenant compte en outre du mode de formation des ozonides, par la fixation de l'ozone sur les molécules des corps organiques, on est amené à admettre que ce groupement implique une liaison carbonyle $C = O$.

M. **Harlow Shapley** adresse en hommage à l'Académie deux Mémoires intitulés : *Galactic and extragalactic studies, XXII. Extent of the galaxy in the anticenter octant,* en collaboration avec Mme Ann B. Hearn, et *Magellanic clouds, V. Fifty eclipsing stars,* en collaboration avec Mme Virginia Mc Kibben Nail.

M. **Henri Besairie** adresse en hommage à l'Académie deux fascicules polycopiés des *Travaux du Bureau géologique* de Madagascar contenant deux Mémoires dont il est l'auteur : *Géologie de Madagascar : Le Bassin de Majunga* et *Le sud du Bassin de Morondava.*

CORRESPONDANCE.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Institut français d'Afrique noire. *Icones plantarum africanarum.* Fasc. 1.

2° Organisation des Nations Unies. *La Cartographie mondiale.* Vol. 1, 1951.

3° *The pluripotency of the hypophyseal hormones and the consequences for endocrinology and cancerology,* by Jules Samuels. Second edition.

4° Nagoya City University medical School. *Nagoya medical Journal.* Vol. 1, n° 1.

5° *Excerpta medica* (Amsterdam) : *Cancer.* Vol. 1, n° 1.

6° *Bulletin de l'Académie polonaise des sciences.* Classe troisième. Vol. 1, nos 1-2.

([5]) Assez souvent les ozonides obtenus à l'état huileux sont des dimères. C'est le cas aussi de l'ozonide cristallisé de l'octaline; *voir* Criegee et Wenner, *Liebigs Ann.*, 564, 1949, p. 9; ces auteurs attribuent à cet ozonide la constitution d'un peroxyde dimère d'une dicétone.

([6]) Émile Briner, Bernard Susz, Édouard Dallwigk, *loc. cit.*

ALGÈBRE. — *Le problème des mots dans les treillis modulaires libres.* Note de M. **Marcel Paul Schützenberger**, présentée par M. Gaston Julia.

Les seuls treillis pour lesquels soit connue la solution du problème des mots sont : le treillis libre $\mathfrak{T}$ ([1]) et les treillis distributifs ([2]) auxquels peut être ajouté le $\mathfrak{U}$-treillis libre ([3]) union subdirecte de treillis distributifs et de M_5 puisque l'on connaît la forme canonique de ses éléments irréductibles.

On indiquera ici les grandes lignes de la théorie correspondante pour les treillis modulaires libres $\mathfrak{M}$ ([4]).

Définitions :

E : un ensemble d'éléments e_i (les « générateurs »);

$\mathfrak{A} \supset E$: le système algébrique libre constitué par toutes les expressions finies formées par récurrence à partir des e_i au moyen de deux opérations (notées ici $+$ et $\times$ avec les conventions habituelles d'omission du signe $\times$, la congruence dans $\mathfrak{A}$ étant écrite $=$) *commutatives* et *associatives*;

$\mathfrak{N}$: le quotient de $\mathfrak{A}$ par $\{\equiv\} = \{\rho, \rho^{-1}\}$ ([5]) avec ρ définie par

$$(A+B)(C+AD)\ \rho\ (A+B)C+AD \qquad (A, B, C, D \in \mathfrak{A} \text{ et } C \neq \text{mot vide});$$

$\mathfrak{T}$ (le *treillis libre* engendré par E) : le quotient de $\mathfrak{A}$ par $\{\simeq\} = \{\sigma, \sigma^{-1}, \breve{\sigma}, \breve{\sigma}^{-1}\}$, avec σ définie par $(A+B)C\ \sigma\ A\ (A \in \mathfrak{A},\ B \in \mathfrak{A}$ ou vide$)$;

$\mathfrak{M}$ (le *treillis modulaire libre* engendré par E) : le quotient de $\mathfrak{A}$ par $\{\equiv, \simeq\}$;

$|X|$ (la « formule » de $X \in \mathfrak{A}$) : le vecteur dont les composants ξ_+, $\xi_\times$, ξ_1, ξ_2, ..., ξ_i, ... sont respectivement le nombre de fois où les deux opérations et les e_i apparaissent dans l'expression X.

Les formules seront ordonnées par $|X| \leqq |X'|$ équivalent à : tout i : $\xi_i \leqq \xi'_i$.

$\mathfrak{T}^\star \subset \mathfrak{T}$: l'ensemble des expressions *semi réduites*, c'est-à-dire telles que $X' \simeq X \in \mathfrak{T}^\star$ entraîne $|X| \leqq |X'|$;

$\mathfrak{M}^\star \subset \mathfrak{T}^\star$: l'ensemble des expressions *réduites*, c'est-à-dire telles que $Y \simeq X' \equiv X \in \mathfrak{M}^\star$ entraîne $|X| \leqq |Y|$.

On sait que $\mathfrak{T}$ est isomorphe à $\mathfrak{T}^\star$ et $\mathfrak{M}$ à une image $\overline{\mathfrak{M}^\star}$ de $\mathfrak{M}^\star$.

La démonstration repose sur les remarques suivantes :

1° Quand les relations telles que ρ et σ ne sont pas permutables ([6]), les

---

([1]) P. Whitman, *Ann. Math.*, 42, 1941, p. 325-330 et 43, 1942, p. 104-105.

([2]) G. Birkhoff, *Lattice Theory*, New-York, 1948, p. 145.

([3]) M. P. Schützenberger, *Comptes rendus*, 221, 1945, p. 218.

([4]) C'est le problème 28 de G. Birkhoff (*loc. cit.* p. 70).

([5]) J. Riguet, *Bull. Soc. Math.*, 76, 1948, p. 122.

On écrira $\{\lambda, \mu, \ldots\}$ pour désigner la fermeture algébrique de la fermeture d'équivalence de la réunion des relations λ, μ, ... Le diacritique ˘ symbolisera la dualité canonique échangeant entre elles les deux opérations.

([6]) P. Dubreil et M. Dubreil-Jacotin, *J. Math. pures et appl.*, 18, 1939, p. 63.

expressions figurant dans l'énoncé où elles interviennent peuvent être mises sous une forme canonique.

2° La formule d'une expression ne peut pas s'accroître par application de ρ ou de σ.

Lemme I. — *Si* $X \equiv X'$ *alors* $|X| = |X'|$ *et* $X \in \mathfrak{T}^*$ *entraîne* $X' \in \mathfrak{T}^*$ (*on peut se limiter à vérifier le résultat pour* ρ).

Lemme II. — *Si* $X \equiv X' \simeq YX'$ *où* $Y \not\simeq X$ et X', *alors* $X \simeq YX''$ (*on peut se limiter à* $X \rho X' \sigma YX'$).

Lemme III. — *Si* $X \sigma^{-1} Y \rho Z \rho Z'$ *il existe* Y' *et* X' *avec* $Z' \rho Y' \sigma X'$ *et* $|X| = |X'|$.

Le seul cas non trivial est celui où la relation précédente (notée θ) entre X et X' se réduit à celle entre

$$X = U(V + (U + U')V') \qquad \text{et} \qquad X' = U((U + U')V + V').$$

Par conséquent θ et $\breve{\theta}$ qui sont strictement plus faibles que ρ et ρ^{-1} laissent comme elles les formules invariantes. D'autre part

$$\{\rho, \breve{\rho}, \sigma, \breve{\sigma}, \sigma^{-1}, \breve{\sigma}^{-1}\} = \{\theta, \breve{\theta}, \rho, \rho^{-1}, \sigma\, \breve{\sigma}\}.$$

Donc :

Lemme IV. — *Si* $X \simeq Y \equiv Y'$ *il existe* $X' \simeq Y'$ *avec* $|X| = |X'|$. D'où enfin :

Théorème. — $\mathfrak{M}^*$ *est le quotient de* $\mathfrak{T}^*$ *par* $\{\theta, \breve{\theta}, \rho, \rho^{-1}, \sigma, \breve{\sigma}\}$.

Corollaire 1. — *Si deux expressions de* $\mathfrak{A}$ *ont des formules finies, il est possible en un nombre fini d'opérations de les ramener à une forme réduite et de déterminer si elles sont ou non modulairement équivalentes.*

Corollaire 2. — *Une condition nécessaire (mais non suffisante si la puissance de* E *dépasse* 3) *pour que deux expressions réduites soient modulairement équivalentes est qu'elles aient même formule.*

On remarquera que cette dernière propriété n'est plus vraie dans le treillis modulaire $\mathfrak{M}'$ quotient de $\mathfrak{M}$ par les identités latticielles vérifiées dans tous les treillis de sous-groupes distingués ([3]).

Nous pouvons cependant annoncer qu'elle subsiste dans le cas où tous les éléments du groupe sont d'ordre 2.

THÉORIE DES RELATIONS. — *Sur l'extension aux relations de quelques propriétés connues des ordres*. Note de M. **Roland Fraïssé**, présentée par M. Gaston Julia.

Définition des classes Γ et γ de relations, qui généralisent la classe des ordres et celle des ordres finis. Entre autres résultats, si A et B appartiennent à une Γ, cette classe contient un prolongement C commun à A et B (par exemple, $C = A + B$ dans le cas des ordres). Application à la logique mathématique.

1. Une relation à n arguments $A(x_1, \ldots, x_n)$ est pour nous une fonction définie pour $x_i \in E$ (E étant un ensemble appelé *base* de A) et susceptible de

prendre deux valeurs, que nous désignons par + et —. Par exemple, un ordre, généralement noté $\leq$, est pour nous la fonction $A(x_1, x_2)$ égale à + si $x_1 \leq x_2$, à — si $x_1 > x_2$.

Si $D \subset E$, la *restriction* (¹) de A à D (relation définie pour $x_i \in D$ et prenant les mêmes valeurs que A) sera notée $B = A|D$. La relation A est un *prolongement* (¹) de B à E.

Soit un ensemble de relations dont les bases sont totalement ordonnées par inclusion, de sorte que, lorsque la base de la relation A contient celle de B, A est un prolongement de B. Nous dirons alors que ces relations forment une *chaîne*. Il existe un prolongement et un seul commun à ces relations, défini sur la réunion de leurs bases.

Soit φ une application biunivoque de E, base de A, sur E′. La relation A′ de base E′, telle que $A'[\varphi(a_1), \ldots, \varphi(a_n)] = A(a_1, \ldots, a_n)$ quels que soient $a_1, \ldots, a_n$ de E, est une *isomorphe* (²) de A, et φ est un *isomorphisme* de A sur A′.

Nous écrirons $A > B$ (ou $B < A$) si B est isomorphe à une restriction de A, et $A \succ B$ (ou $B \prec A$) si toute restriction de B à une partie finie de sa base est isomorphe à une restriction de A.

Les relations $<$ et $\prec$ définissent chacune un pré-ordre sur les relations considérées ($<$ et $\prec$ sont réflexives et transitives). $B < A$, ou $B \prec A$, restent inchangées si l'on transforme A ou B par isomorphie. $B < A$ entraîne $B \prec A$, mais l'inverse n'est pas vrai ; par exemple, si A et B sont deux ordres de types ω et ω^* (symétrique de ω) on a $B \prec A$ et $A \prec B$ sans avoir $B < A$ ni $A < B$. On peut avoir $B < A$ et $A < B$ sans que A et B soient isomorphes ; par exemple, en utilisant les symboles de somme et de produit d'ordres (³) et désignant par $\hat{1}$ l'ordre ayant un seul élément, alors $A = \omega + \omega . \omega^*$ et $B = \omega + \hat{1} + \omega . \omega^*$ ont des types distincts et vérifient $B < A$ et $A < B$.

2. Étant donnée une relation R, désignons par γ_R la classe formée des restrictions de R aux parties finies de sa base, et de leurs isomorphes ($A \in \gamma_R$ équivaut à $A < R$ et A de base finie). Soit Γ_R la classe des relations dont les restrictions de bases finies appartiennent à γ_R ($A \in \Gamma_R$ équivaut à $A \prec R$). Notons que γ_R n'est autre que Γ_R restreinte aux relations de bases finies.

Par exemple, si R est un ordre (total) infini, Γ_R est la classe des ordres, γ_R celle des ordres finis.

Une classe K de relations sera dite une Γ, ou une γ, si elle est la Γ_R, ou la

---

(¹) N. Bourbaki, *Théorie des Ensembles*, p. 12.

(²) *Loc. cit.*, 1, p. 44.

(³) F. Hausdorff, *Grundzüge der Mengenlehre*, p. 75. Notre notation pour le produit, est celle de Hausdorff inversée.

γ_R d'une certaine relation R. On a une correspondance biunivoque entre les Γ et les γ, en associant deux de ces classes K et L lorsqu'il existe une R telle que $K = \Gamma_R$ et $L = \gamma_R$.

Comme exemples connus de classes Γ, outre la classe des ordres, citons la classe de toutes les relations à n arguments, celle des ordres partiels, celle des ordres ramifiés (ordres partiels tels que les éléments antérieurs à un élément donné soient totalement ordonnés).

On démontre les résultats suivants :

2.1. *Les classes Γ ou γ de relations à n arguments sont en infinité dénombrable pour $n = 1$, en nombre égal à $2^{\aleph_0}$ pour $n \geqq 2$.*

2.2. *Considérons les conditions suivantes, où K est une classe de relations :*

$\mathcal{C}_1$: *Si* $A \in K$ *et* $B < A$ *alors,* $B \in K$.

$\mathcal{C}_2$: *Si* $A, B \in K$, *il existe une relation* C *de* K *telle que* $C > A$ *et* $C > B$.

$\mathcal{C}_3$: *Pour toute chaîne de relations* A *de* K, *le prolongement des* A *à la réunion de leurs bases appartient à* K.

1° *Pour qu'une classe de relations de bases finies soit une γ, il faut et suffit qu'elle vérifie $\mathcal{C}_1$ et $\mathcal{C}_2$.*

2° *Pour qu'une classe de relations soit une Γ, il faut et suffit qu'elle vérifie $\mathcal{C}_1$,* $\mathcal{C}_2$ et $\mathcal{C}_3$.

D'après 2.2 (2°) toute Γ vérifie $\mathcal{C}_2$: cela généralise l'existence, étant donnés deux ordres A, B, d'un ordre tel que $A + B$, prolongement commun à A et B (ou à leurs isomorphes).

2.3. *Étant donnée une Γ, soit* K, *et un ensemble de relations* A *de* K, *il existe dans* K *une relation* R *telle que* $R > A$ *pour toute* A.

3. A l'aide d'un théorème dû à L. Henkin (non encore publié à notre connaissance, mais qui nous a été communiqué par l'auteur) nous déduisons, de 2.2 (2°) et 2.3, la conséquence suivante : tout type arithmétique K au sens de A. Tarski (4) (classe des relations vérifiant les mêmes formules du calcul logique du premier ordre) satisfait à la condition $\mathcal{C}_2$ et à l'énoncé 2.3.

4. Les questions suivantes restent ouvertes :

4.1. Étant donnée une relation R et un entier p, soit K la classe des relations dont toute restriction à p éléments au plus est isomorphe à une restriction de R; la classe K est-elle une Γ?

4.2. Si les relations A de 2.3 ont des bases finies et dénombrables, peut-on toujours choisir R de base finie ou dénombrable ?

---

(4) *Proc. Intern. Congr. Math.*, 1950, p. 712.

ANALYSE FONCTIONNELLE. — *Sur les transformations linéaires dans les espaces de Banach et l'alternative de Fredholm.* Note de M. **Maurice Audin**, présentée par M. Gaston Julia.

Définition du « rayon de Schmidt » ρ_A de la transformation linéaire A. Relations entre $\|A\|$, ρ_A, et les « rayons de Fredholm » r_A, R_A de A, selon F. Riesz et B. Sz. Nagy et selon Nikol'skiĭ. Résolution effective; $\rho_A = \infty$ si A est complètement continue.

1. En 1943, Nikol'skiĭ a montré [1] que le domaine Φ_A du plan de la variable λ où l'alternative de Fredholm vaut pour l'équation

$$(e) \qquad T_\lambda \varphi \equiv (E - \lambda A)\varphi = f$$

en espace de Banach, E étant l'identité et A une transformation linéaire, coïncide avec l'ensemble des λ tels que $T_\lambda = B + V$, où B est inversible et V complètement continue (c. c.). Nikol'skiĭ appelle rayon de Fredholm R_A de A la borne supérieure des $r > 0$ tels que $A = U + V$, la série $\sum_n \lambda^n U^n$ étant convergente si $|\lambda| < r$ et V étant c. c. L'alternative vaut évidemment dans le cercle (O, R_A) et la définition implique que $R_A = \infty$ si A est c. c.

2. Différemment, F. Riesz et B. Sz. Nagy définissent [2] le rayon de Fredholm r_A de A comme la borne supérieure des $r > 0$ tels que $A = A' + L$, L étant de rang fini et $\|A'\| \leq 1/r$. On a aisément : $1/\|A\| \leq r_A \leq R_A$.

Le problème (I) : « r_A est-il infini si A est c. c. » est ouvert en général (oui dans L_p et C).

Or, la considération de r_A semble avoir un intérêt particulier en utilisant le calcul d'E. Schmidt [3] pour les équations intégrales. On peut en effet, si $|\lambda| < r_A$, résoudre effectivement l'équation (e), et non plus seulement affirmer la validité de l'alternative.

3. Introduisons donc la notion suivante : le rayon de Schmidt ρ_A de A sera la borne supérieure des $r > 0$ tels que $A = A_1 + L$, la série $\sum_n \lambda^n A_1^n$ étant convergente si $|\lambda| < r$, et L étant de rang fini.

La méthode de Schmidt résout (e) si $|\lambda| < \rho_A$ quand il y a des solutions. Nous allons voir d'autre part que $\rho_A = \infty$ si A est c. c.

4. En effet l'on sait, suivant F. Riesz [4], que toute transformation c. c. A est de la forme $A = A_1 + L_1$, où $A_1 L_1 = L_1 A_1 = 0$, $(E - A_1)^{-1}$ existe, L_1 est

---

(1) *Izvestia Akad. Nauk SSSR* (N. S.) *Mat.*, 7, 1943, p. 147-166.

(2) *Leçons d'analyse fonctionnelle*, (*Acad. des Sc. de Hongrie*, 1952).

(3) *Mathematische Annalen*, 64, 1907, p. 161-174.

(4) *Acta Mathematica*, 41, 1916, p. 71-98.

de rang fini. Rangeons les valeurs propres de A au plus égales à $r > 0$ quelconque (en module), de sorte que $0 < |\lambda_1| \leqq |\lambda_2| \leqq \ldots \leqq |\lambda_n| \leqq r$, et appliquons ce qui précède à $\lambda_1 A : A = A_1 + L_1$. Toute valeur propre de A_1 l'est aussi de A, car si $\psi = c A_1 \psi$, on a $L_1 \psi = L_1(c A_1 \psi) = c L_1 A_1 \psi = 0$, donc

$$\psi = c A_1 \psi = c A \psi - c L_1 \psi = c A \psi.$$

Ainsi, dans le cercle $(0, r)$ fermé, A_1 ne peut avoir que $\lambda_2, \ldots, \lambda_n$ comme valeurs propres.

Recommençons pour $\lambda_2 A_1$: $A_1 = A_2 + L_2$, A_2 a au plus les valeurs propres $\lambda_3, \ldots, \lambda_n$. Et ainsi de suite. Finalement, $A = A_n + L_1 + \ldots + L_n$, donc $A = A_n + L$, A_n n'ayant pas de valeur propre λ telle que $|\lambda| \leqq r$, et $L = \sum_1^n L_\nu$ étant de rang fini.

Mais $(E - \lambda A_n)^{-1} = E + \sum_k \lambda^k A_n^k$ si λ est assez petit, et est analytique en λ, si bien que ce développement vaut dans tout le cercle de rayon r. On a bien $\rho_A = \infty$.

5. Il en résulte aussitôt, par deux applications successives du calcul de E. Schmidt, la résolution effective lorsque $|\lambda| < R_A$. On a donc, pour cette résolution :

si $|\lambda| < 1/\|A\|$, série de Neumann;
si $|\lambda| < \rho_A$, méthode de Schmidt;
si $|\lambda| < R_A$, double calcul de Schmidt.

6. Les relations entre ces différentes quantités sont

$$\frac{1}{\|A\|} \leqq r_A \leqq \rho_A \leqq R_A.$$

La question se pose de savoir si les signes $\leqq$ ne sont pas parfois à remplacer par des signes $=$. On sait que $1/\|A\| < r_A$ est possible. Nous avons construit un exemple (dans C) pour lequel $r_A < \infty$ et $\rho_A = \infty$, donc $r_A < \rho_A$. Pour les complètement continues, on a $\rho_A = R_A = \infty$; si A n'est pas complètement continue, $r_A < \infty$, mais $\rho_A = \infty$ est possible.

Le problème (II) « ρ_A est-il égal à ρ_A » nous paraît voisin du problème (I).

STATISTIQUE MATHÉMATIQUE. — *Les débits minima interprétés comme valeurs extrêmes*. Note (*) de M. **Émile J. Gumbel**, transmise par M. Maurice Fréchet.

Si l'on considère le débit journalier moyen d'une rivière comme une variable aléatoire, les minima annuels observés pendant une série de N années peuvent

(*) Séance du 15 juillet 1953.

être analysés à l'aide de la probabilité asymptotique $P(z)$ pour que la plus petite valeur d'une variable limitée à gauche soit supérieure à z

$$(1) \qquad P(z) = \exp\left[-\left(\frac{z-\varepsilon}{v-\varepsilon}\right)^{\alpha}\right],$$

formule due à Fisher et Tippett ([1]), qui a été analysée par R. von Mises ([2]) et B. Gnedenko ([3]). Dans la formule (1) la variable z est le débit minimum annuel mesuré en $m^3\ sec^{-1}$ et v est le débit minimum caractéristique tel que

$$(1') \qquad P(v) = e^{-1}.$$

Le paramètre ε, la limite inférieure des débits est appelée débit de sécheresse, tandis que α, un nombre pur, est un paramètre scalaire. Pour $\alpha = 1$, on obtient naturellement la distribution exponentielle limitée.

Dans le cas $\varepsilon = 0$ les transformations

$$(2) \qquad lg z = x; \quad lg v = u; \quad y = \alpha(x-u),$$

mènent à la probabilité

$$(3) \qquad P(x) = \exp[-e^{y}]$$

qui est la probabilité asymptotique pour que la plus petite valeur d'une distribution initiale du type exponentiel soit supérieure à x. Alors on peut exprimer les paramètres u et $1/\alpha$ en fonction des moyennes des logarithmes et des carrés des logarithmes des débits minima d'une manière analogue à l'estimation des paramètres pour la fonction de probabilité (3). En outre les débits minima annuels observés $z_m (m = 1, 2, \ldots, N)$ tracés en ordre décroissant sur l'ordonnée en échelle logarithmique avec les fréquences cumulatives $m/(N+1)$ tracées en abscisse en échelle extrémale doivent osciller autour d'une fonction linéaire de y.

Si l'on trace en même temps les durées de retour $T(z) = (1 - P(z))^{-1}$ le débit zéro correspond à une durée de retour infinie.

Si les petits débits minima surpassent les valeurs théoriques situées sur la ligne (2) d'une façon systématique, on concluera que le débit de sécheresse ε est positif. Dans ce cas on calculera pour l'estimation des paramètres les moments d'ordre k

$$(4) \qquad \overline{(z-\varepsilon)^k} = (v-\varepsilon)^k \Gamma\left(1 + \frac{k}{\alpha}\right).$$

Il en résulte que le quotient des moments $\mu_3^2 : \mu_2^{-3}$ calculés autour de la moyenne arithmétique $\bar{z}$ ne dépend que du paramètre $1/\alpha$ ce qui permet l'esti-

([1]) *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, **24**, 1928, p. 179.

([2]) *Revue math. de l'Union interbalcanique*, **1**, Athènes, 1936, p. 1.

([3]) *Annals of Mathematics*, **44**, 1943, p. 423.

mation de ce paramètre à l'aide des tables de la fonction Gamma. Le paramètre v est obtenu par les deux premiers moments (4) et le débit de sécheresse ε à l'aide de

$$\varepsilon = \frac{\bar{z} - v\Gamma\left(1 + \frac{1}{\alpha}\right)}{1 - \Gamma\left(1 + \frac{1}{\alpha}\right)}. \tag{5}$$

Les calculs faits pour une vingtaine de rivières pour lesquelles le nombre d'années N est de l'ordre de 30 ans indiquent un bon accord entre la théorie et l'observation. Il semble que pour les petites (grandes) rivières, on obtient $\varepsilon = 0$ $(\varepsilon > 0)$ et des valeurs $1/\alpha < 1$. Quand il est légitime de supposer que les conditions météorologiques restent essentiellement constantes, la théorie peut être utilisée pour prévoir (d'une façon statistique) le débit minimum le plus probable à craindre pour un nombre donné d'années, ce qui est important pour la construction des réservoirs d'eau et l'irrigation.

MICROPYROTECHNIE. — *Sur l'origine des luminosités en forme de croix produites par la détonation d'une cartouche d'explosif de section carrée.* Note de M. **Henri Muraour**, transmise par M. Albert Michel-Lévy.

D'après l'auteur, la théorie formulée par M. D. Riabouchinsky pour expliquer les luminosités en forme de croix, si elle est en accord avec la dissymétrie des effets mécaniques étudiée en France par Burlot est, en ce qui concerne l'origine des luminosités, en contradiction avec les résultats des expériences exécutées entre les deux guerres par l'auteur en collaboration avec M. Albert Michel-Lévy.

Dans une Note récente (1) M. Dimitri Riabouchinsky formule sur l'origine de la luminosité en forme de croix, observée lors de la détonation d'une cartouche de section carrée, une hypothèse qui lui semble « pouvoir mettre d'accord les deux explications apparemment contradictoires d'Ahrens et de Muraour. Ahrens avait admis que les luminosités ont pour origine les produits de l'explosion émis normalement aux faces de la cartouche. Nous basant sur les très nombreuses expériences qu'à partir de 1934 nous avons exécutées en étroite collaboration avec M. Albert Michel-Lévy, nous avons dès 1946 (2) affirmé que les luminosités en forme de croix avaient pour origine, non les gaz émis par l'explosif, mais l'onde de choc se propageant dans le milieu environnant. Si l'hypothèse formulée par Riabouchinsky nous paraît expliquer fort bien la dissymétrie des effets mécaniques observés par Burlot (effets maxima normalement aux faces de la cartouche, effets minima suivant les diagonales) elle ne nous paraît pas être compatible avec les résultats de toutes les expé-

(1) *Comptes rendus*, **237**, 1953, p. 222.
(2) *Comptes rendus*, **222**, 1946, p. 1104.

riences que nous avons exécutées entre les deux dernières guerres en collaboration avec M. Albert Michel-Lévy. L'auteur admet en effet, que la luminosité observée a, au moins en partie, pour origine les gaz projetés par l'explosif qui, en butant contre l'air environnant engendrent, en se réchauffant, un surcroît de luminosité.

Si cette explication était exacte, on devrait observer, en substituant à l'air un gaz plus lourd, plutôt une augmentation de la luminosité qu'une diminution, or, si dans la série des gaz rares, on observe une augmentation de la luminosité avec le poids atomique du gaz (résultat d'ailleurs en accord avec la théorie hydrodynamique de l'onde de choc) il n'en est plus ainsi si le milieu environnant est constitué par un gaz très lourd *à forte chaleur spécifique*. Nous avons, par exemple, montré que dans l'hexafluorure de soufre, gaz dont la densité est très élevée (5,13 au lieu de 1,5 pour l'anhydride carbonique) les luminosités enregistrées sont extrêmement faibles ([3]). Ce résultat est en accord avec la théorie hydrodynamique.

Ajoutons qu'une cartouche d'explosif qui détone dans l'eau n'est pas lumineuse (absence d'onde de choc dans l'air).

D'autre part, nous avons montré la possibilité d'obtenir par rencontre d'onde de choc dans l'argon des spectres de métaux (avec raies de l'atome ionisé) mais ceci à condition que le métal soit introduit *non dans l'explosif mais dans le gaz environnant*; c'est ainsi qu'en introduisant dans le mélange tétranitrométhane plus toluène du fulminate de mercure on n'observe pas le spectre de ce métal, par contre si, avant la détonation, on fait brûler dans l'argon un peu de fulminate on obtient un spectre tout à fait analogue à celui enregistré avec la lampe à arc à vapeur de mercure. Ajoutons enfin que la répartition énergétique dans le spectre continu, obtenu en provoquant une rencontre d'onde de choc dans l'argon, correspond approximativement à une température de 35 000°, alors que la température des gaz émis par l'explosif avant toute détente, n'est que de l'ordre de 5 000°. Si l'on admet, suivant l'hypothèse formulée par Riabouchinsky que les produits de l'explosion, refroidis par la détente, se réchauffent en butant contre les gaz environnants, il est bien certain que la température ainsi atteinte ne pourra jamais dépasser, ni même atteindre, la température que possédaient les gaz avant toute détente, soit environ 5 000°. Ces faits montrent bien que les luminosités ont pour origine l'onde de choc et non les produits de l'explosion qui, refroidis par la détente, sont trop peu lumineux pour impressionner la plaque photographique dans les quelques millioniémes de seconde que dure la luminosité. Ajoutons que tous les travaux exécutés récemment sur cette question en Angleterre, aux U. S. A. et en Belgique ont confirmé les conclusions que nous avions antérieurement formulées. On se reportera en particulier aux publications suivantes :

([3]) *Mémorial des Poudres*, **26**, 1937, p. 171.

WINING EDGERTON, *Explosive argon flaschlampe.* (*Journal of the Society of Motion Pictures and télévision Engineers*, t. 59, 1952, p. 178).

J. TAYLOR, *Detonation in condensed explosives*, University Press, Oxford, photographies n°s 9 et 10 à la fin du volume.

GRIMSHAW et HARDY, *Argonflasch units.* (*Safety in Mines Research Establissement Research*, report n° 32, octobre 1951. (*Note sur l'utilisation des rencontres d'ondes de choc dans l'argon pour la photographie des phénomènes explosifs* suivant le principe, qu'en collaboration avec A. Michel-Lévy, nous avons publié en 1937 (*Comptes rendus*, 104, 1937, p. 576).

Sur la même question *voir* l'article publié par Deffet et Van de Wouwer dans la Revue belge *Explosifs*, n° 1, 1953, p. 9.

Sur la possibilité d'obtenir des ondes de choc lumineuses et le spectre du calcium ionisé sans utiliser un explosif (l'onde étant créée par la rupture d'un diaphragme suivant la méthode utilisée pour la première fois par Vieille) : *voir* HOLLYER, HUNTING, LAPORTE et TURNER, *Luminosity générated by shock Waves.* (*Nature*, février 1953, p. 395).

Ajoutons qu'aux U. S. A. Edgerton a réussi récemment à photographier, avec *un temps de pose de 1 millionième de seconde*, la détonation d'une cartouche d'explosif de section carrée. Deux photographies ont été obtenues, dans l'une l'axe de l'objectif coïncidait avec l'axe de la cartouche, dans l'autre l'axe de l'objectif était perpendiculaire à cet axe. Sur la première on distingue, outre les bras de la croix, la perturbation apportée, suivant les diagonales, par la rencontre d'ondes de choc. La seconde photographie met admirablement en évidence les ondes de choc *photographiées par la tranche*, elles sont de faibles épaisseur et très lumineuses et sont suivies des gaz de l'explosion qui n'ont pas impressionné d'une façon sensible la plaque photographique. *La question de l'origine des luminosités qui accompagnent la détonation des explosifs brisants nous paraît donc aujourd'hui tranchée.*

OPTIQUE. — *Sur un système de franges se produisant dans une lame transparente au voisinage de l'angle limite de réflexion totale.* Note (*) de M. **PAUL BOUSQUET**, présentée par M. Jean Cabannes.

Le système de franges que nous allons décrire s'observe facilement avec une lame de fluorure de calcium de quelques microns d'épaisseur déposée sur la face hypoténuse d'un prisme à réflexion totale. Les franges sont très visibles en lumière blanche et présentent de très vives colorations; on les observe très facilement à l'œil nu, l'hypoténuse du prisme étant simplement éclairée par la lumière diffusée par le ciel; les franges apparaissent alors sensiblement rectilignes et parallèles à l'arête du prisme.

(*) Séance du 27 juillet 1953.

Pour les étudier facilement, on peut réaliser le montage suivant :

On éclaire la lame par un faisceau de lumière blanche, de direction et d'ouverture absolument quelconques et l'on observe les franges dans une lunette réglée pour l'infini, la direction du faisceau incident étant simplement choisie de façon qu'aucun faisceau transmis par le prisme ou réfléchi dans son intérieur ne puisse atteindre la lunette.

On constate dans ces conditions les faits suivants :

1° Les franges sont très nettement localisées à l'infini.

2° Elles sont sensiblement rectilignes et parallèles à l'arête du prisme.

3° Elles se forment dans des directions situées à l'intérieur de la zone correspondant, dans le prisme, à la réflexion totale dans le verre sur l'air. Il se forme deux systèmes de franges, symétriques par rapport à la normale à la face hypoténuse du prisme.

Si on place d'abord la lunette dans la direction qui correspond, dans le prisme, à l'incidence rasante dans le verre sur la lame, et si l'on déplace la lunette vers les incidences plus faibles, on observe les phénomènes suivants :

1° Une zone complètement obscure.

2° Une frange à peu près blanche, bordée de rouge vers l'extérieur du système de franges et de violet vers l'intérieur.

3° Une succession de franges vivement colorées, de plus en plus larges, dont les couleurs s'emmêlent très rapidement.

4° Les couleurs s'estompent peu à peu pour faire place à une coloration générale bleuâtre quand on approche de la direction correspondant dans le prisme à l'angle limite verre-air.

En lumière monochromatique on obtient un système de franges très contrastées les minima étant pratiquement nuls. Les premières franges brillantes sont assez fines pour que l'on puisse déterminer leur position angulaire au goniomètre à 1 ou 2 minutes près.

L'intensité relativement grande des franges permet de les photographier sans aucune difficulté.

Il semble que l'on peut, en première approximation tout au moins, expliquer de la manière suivante la formation de ce système de franges.

1° Une fraction de la lumière incidente est diffusée dans toutes les directions à l'intérieur de la lame.

2° Cette lumière diffusée subit des réflexions multiples sur les deux faces de la lame et se répartit par suite suivant un système de franges d'égale inclinaison, ou anneaux à l'infini, dont on n'observe qu'un petit arc par suite de la limitation due au prisme.

Il est en effet logique d'admettre une diffusion à l'intérieur de la lame par des particules petites par rapport à la longueur d'onde car, si l'on observe dans l'obscurité la lame éclairée par un faisceau intense de lumière blanche, la partie éclairée apparaît bleuâtre. L'hypothèse de la diffusion s'accorde d'ailleurs bien avec ce que l'on sait actuellement de la structure granulaire des lames déposées par vaporisation dans le vide.

Considérant ensuite chaque particule diffusante comme une source de lumière indépendante, sans relation de phase déterminée avec les autres, nous expliquons ainsi le fait que la position angulaire des franges soit absolument indépendante de l'angle d'incidence du faisceau lumineux qui éclaire la lame.

Le système de franges étant le même pour chaque grain, tous se superposent. La différence de marche géométrique entre deux ondes successives étant $2ne\cos\theta$, on a des ordres d'interférence petits, donc des franges visibles en lumière blanche pour les valeurs de θ voisines de $\pi/2$, bien que l'épaisseur optique *ne* des lames étudiées soit de l'ordre d'une dizaine de longueurs d'onde.

Dans notre hypothèse, la première frange blanche doit correspondre à l'incidence limite verre-lame. La mesure de sa position angulaire permettrait donc d'atteindre l'indice de la lame.

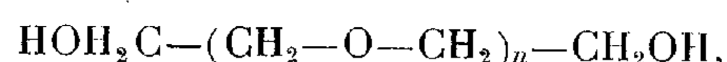
Nous avons fait plusieurs vérifications de ces hypothèses, l'indice étant mesuré par ailleurs, à l'aide d'un spectre cannelé. L'accord a toujours été bon, l'écart n'atteignant pas 1/100e de la valeur de l'indice. En comparant diverses lames, on a également constaté le déplacement de la première frange, dû à la variation de l'indice avec l'épaisseur de la lame ou les conditions de projection.

En supposant vraie la loi que nous avons admise pour la formation des franges, nous avons pu, à partir de la mesure de leurs positions, calculer également l'épaisseur optique de la lame; cette valeur s'accorde généralement bien avec celle déterminée à l'aide des spectres cannelés.

Il semble donc que l'on puisse expliquer en première approximation le phénomène ainsi que nous venons de le faire. Cette explication n'est cependant pas complète. En effet, si la majorité des franges d'un système donné suivent assez bien cette loi de répartition, il y a presque toujours des irrégularités au voisinage de l'angle limite, c'est-à-dire au début du système de franges; les interfranges varient alors d'une manière en apparence capricieuse, qui en tout cas change beaucoup d'une lame à l'autre. Peut-être est-il possible d'expliquer ces apparentes anomalies en faisant intervenir les phénomènes de diffraction au voisinage de l'angle limite. C'est ce que nous essayerons de faire ultérieurement.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Coacervation des polymères hydrosolubles non ioniques*. Note (*) de MM. **Eugène Neuzil** et **Raymond Jensen**, transmise par M. Henri Devaux.

L'interprétation du phénomène de relargage par les sels neutres (« salting-out » des auteurs anglo-saxons) des macromolécules hydrosolubles naturelles, et particulièrement des protéines, est rendue délicate par la multiplicité des groupements réactionnels différents qui hérissent leurs molécules. Les polymères hydrosolubles de synthèse offrent au contraire une structure beaucoup plus simple, essentiellement constituée par la répétition du même motif, et ne possèdent habituellement qu'un seul type de groupement chimique; tandis que le comportement en phase aqueuse des polymères ionisés a fait l'objet d'un certain nombre de travaux ([1]), les données sur les composés non ioniques hydrosolubles apparaissent encore très restreintes. Nous avons étudié l'équilibre de phases dans les solutions salines de divers polymères et principalement de polyoxyéthylèneglycols, composés de formule générale :



$$HOH_2C-(CH_2-O-CH_2)_n-CH_2OH,$$

dont il existe de nombreux représentants, de masse moléculaire s'échelonnant de 200 ($n=3$) à 12 000 ($n=271$).

Le composé de poids moléculaire 6000 se présente sous l'aspect d'une cire blanche (F 58-62°); il se dissout parfaitement dans l'eau; si l'on ajoute à sa solution aqueuse concentrée une quantité croissante de solution saturée de sulfate d'ammonium, on ne tarde pas à voir apparaître un trouble constitué par de fines gouttelettes réfringentes qui se réunissent bientôt en surface pour former une phase liquide transparente et isotrope. Cette phase supérieure, riche en polymère, est en équilibre avec une phase liquide, également isotrope, dont la concentration en polymère se montre plus faible que celle de la phase supérieure, tandis que l'analyse y révèle une concentration saline plus importante. Il s'agit donc bien d'une véritable coacervation ([2]) du polyoxyéthylèneglycol par un sel neutre. Quand la concentration en sel augmente, le volume et la concentration saline de la phase supérieure coacervée décroissent progressivement tandis que sa teneur en polymère subit une évolution inverse (tableau).

(*) Séance du 27 juillet 1953.

([1]) J. Th. G. Overbeek et H. G. Bungenberg de Jong, *in* H. R. Kruyt, *Colloid Science*, II, Elsevier Publ. Co, 1949, p. 184.

([2]) H. G. Bungenberg de Jong, *La Coacervation, Les coacervats*, 2 vol., Hermann et Cie, Paris 1936.

Coacervation d'une solution aqueuse à 10 % *de polyoxyéthylèneglycol* (PM = 6000) *par le sulfate d'ammonium* ($t = 20°$).

			Concentration saline globale.			
			0,75 M	0,8 M	0,9 M	1 M
Volume de la phase supérieure, % (coacervat = Co)			53	44	36	33
Polymère.	Concentration (mg/cm³).	Co	155	207	266	300
		phase inf.	38,2	17,7	6,65	1,5
	% présent dans Co		82	90	95,7	99
Sel neutre.	Concentration en sulfate, (M)	Co	0,59	0,52	0,42	0,35
		phase inf.	0,93	1,01	1,17	1,31
	% présent dans Co		41,5	28,5	16,8	11,7

La concentration saline nécessaire pour produire la coacervation se montre d'autant plus élevée que la concentration en polyoxyéthylèneglycol est plus basse et que la masse moléculaire du polymère est plus faible. Le pH du milieu ne semble jouer qu'un rôle minime. La nature chimique du sel neutre apparaît au contraire un facteur de première importance, mais il ne nous a pas été possible, en classant les ions selon leur activité, de retrouver les séries classiques de Hofmeister : l'ion potassium par exemple, plus actif que l'ion sodium lorsqu'on met en œuvre les fluorures où les iodures, présente au contraire un pouvoir coacervatif plus faible lorsqu'on compare les deux sulfates alcalins.

Tandis que dans les systèmes étudiés précédemment par d'autres auteurs [3], l'élévation de la température a pour effet de s'opposer à la séparation de phase, nous remarquons au contraire qu'avec les polyoxéthylèneglycols (et la polyvinylpyrrolidone) la concentration saline suffisante pour obtenir le début de la coacervation diminue régulièrement quand la température s'élève : pour une teneur en sel neutre convenable, une solution aqueuse de polymère se déphase sous l'influence d'un chauffage tout à fait minime; le phénomène est très rapidement réversible et peut être indéfiniment reproduit. L'influence de la température paraît liée au mode d'hydratation particulier des polyoxyéthylèneglycols dont l'atome d'oxygène du groupement $-CH_2-O-CH_2-$, grâce à ses deux doublets électroniques non partagés, retient des molécules d'eau par l'intermédiaire de liaisons hydrogène; ces dernières liaisons, de faible valeur énergétique, sont facilement rompues par l'agitation thermique. Nous avons d'ailleurs observé que plusieurs composés phénoliques coacervent également les solutions aqueuses de polyoxyéthylèneglycols; or, les phénols sont capables d'entrer en compétition avec les molécules d'eau pour se fixer par des ponts hydrogène sur l'oxygène du groupement oxyéthylénique.

(³) D. G. Dervichian, *Research*, 2, 1949, p. 210.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Détermination de la forme et des dimensions de la molécule de sérumalbumine en solution.* Note de M[lle] **Madeleine Champagne**, présentée par M. Gaston Dupouy.

La Protéine utilisée est un échantillon cristallisé d'albumine de plasma bovin. Les solutions de sérumalbumine dans l'eau ou dans NaCl, sont ajustées au pH désiré par HCl ou NaOH et utilisées directement, sans dialyse.

Principe de la méthode. — On utilisera les valeurs expérimentales des grandeurs suivantes :

Δ : coefficient de diffusion de translation;

$[\eta]$: viscosité intrinsèque;

M : masse moléculaire;

selon une méthode publiée en 1942 par C. Sadron (1).

La mesure de Δ a été effectuée selon la méthode interférométrique de G. Scheibling (2). Celle de $[\eta]$ a été faite au viscosimètre d'Ubbelohde. On admettra M = 70 000 (3).

On dispose des deux équations :

$$\Delta = \frac{1,612\,kT}{6\pi\eta_0 V^{\frac{1}{3}}}\,t(p) \qquad [\eta] = \frac{VN}{M}\,\Lambda(p)$$

où V représente le volume hydrodynamique de la molécule dont la forme est supposée être celle d'un ellipsoïde de révolution d'allongement p. Les fonctions $t(p)$ et $\Lambda(p)$ sont données par l'hydrodynamique des milieux continus.

η_0 est la viscosité en milieu dispersif, k la constante de Boltzmann, T la température absolue de la solution, N le nombre d'Avogadro.

En éliminant V entre les deux équations précédentes on obtient :

$$\Lambda t^3 = \left(\frac{6\pi\eta_0}{1,612\,kT}\right)^3 \frac{M}{N}\,\Delta^3[\eta].$$

Les tables donnent la valeur de p correspondant à la valeur de Λt^3 calculée à partir de cette équation.

Pour une sphère $p = 1$ $\Lambda t^3 = 2,5$.

Application à la sérumalbumine. — Les mesures de Δ et $[\eta]$ ont été effectuées :

1° à pH donné (5,3) et μ (force ionique) variable (Tableau I);

2° à μ donné (0,15) et pH variable (Tableau II).

Dans ces tableaux, les valeurs de Δ et $[\eta]$ représentent les valeurs extrapolées pour $c = 0$.

---

(1) *Cahiers de Physique*, 2e série, **12**, 1942, p. 26.

(2) *J. Phys., Rad.*, n° 2, **11**, 1950, p. 5 S.

(3) H. Neurath, G. R. Cooper et J. OErickson, *J. biol. chem.*, **138**, 1941, p. 411.

Tableau I.

μ.	Δ.10⁷.	[η].	$\Delta^3[\eta].10^{21}$.	At^3.	r (Å).
0,0	6,02	4,1	894	2,56	35,4
0,05	5,92	4,1	853	2,44	36,0
0,1	6,04	4,1	903	2,58	35,3
0,15	5,82	4,1	808	2,31	36,6
0,2	5,82	4,1	808	2,31	36,6
			Moyenne.....................		36,0

Tableau II.

pH.	Δ.10⁷.	[η].	$\Delta^3[\eta].10^{21}$.	At^3.	r (Å).
3,95	5,52	5,0	840	2,40	38,6
4,5	5,64	4,36	785	2,25	37,8
5,3	5,82	4,1	808	2,31	36,6
6,3	5,99	4,0	860	2,46	35,6
7,4	6,14	3,9	904	2,58	34,7

La correction de viscosité est effectuée pour Δ.

Toutes les mesures sont faites à 20°.

On trouve que At^3 reste égal à 2,5 dans la limite des erreurs expérimentales. Donc la particule reste sphérique.

A un pH donné, son rayon est pratiquement constant (en admettant $At^3 = 2,5$).

Par contre, à μ donné, le rayon diminue de 38,6 Å pour pH 3,95 à 34,7 Å pour pH 7,4.

On remarquera que ces résultats sont en contradiction avec les données admises par Edsall pour la sérumalbumine ([4]).

GÉOLOGIE. — *Sur la constitution géologique des régions d'Ampanihy et de Tranoroa (Sud de Madagascar).* Note (*) de M. **Georges Noizet**, transmise par M. Henri Besairie.

Cette région, formée de schistes cristallins précambriens, a déjà fait l'objet d'une reconnaissance rapide de H. Besairie ([1]) qui a séparé trois groupes stratigraphiques : Ampandrandava à la base, Ampanihy et Vohibory au sommet. Nos études détaillées apportent les précisions suivantes :

([4]) J. T. Edsall, *Discuss. of Faraday Soc.*, n° 13, 1953, p. 17 et *Preprint Symposium on Macromolécule.* n° 7, 29, 1953, Stockholm.

(*) Séance du 24 août 1953.

([1]) Notices explicatives des feuilles Ampanihy et Bekily, Service Géologique, Tananarive, 1948.

Les trois groupes dérivent de séries sédimentaires bien individualisées où l'abondance du graphite dans le groupe médian forme une coupure très nette.

Le groupe d'Ampandrandava (Système Androyen), ne présente ici que sa partie supérieure. Il est formé de gneiss à biotite et pyroxène associés à des leptynites et malgachites. Vers le sommet, un important niveau de quartzite, autrefois séparé sous le nom de groupe de Befotaka est, en réalité, interstratifié dans le groupe. Les roches les plus caractéristiques sont des pyroxénites à diopside, parfois à phlogopite.

Le groupe d'Ampanihy (système du Graphite) est essentiellement composé de gneiss à amphibole et biotite et de leptynites avec une grande richesse en graphite. La succession stratigraphique montre : à la base, série très graphiteuse à grenat, série de leptynites et gneiss à amphibole, nouvelle série graphiteuse avec quelques quartzites, gneiss à pyroxène, puis série peu graphiteuse à quartzites et cipolins abondants. Les malgachites deviennent plus rares.

Le groupe du Vohibory (système du Vohibory) est constitué de gneiss à amphibole et d'amphibolites. La succession stratigraphique présente : à la base, gneiss à amphibole et cipolins très épais, gneiss à amphibole et amphibolites, gneiss à pyroxène et épidotites, gneiss à amphibole et biotite. Leptynites et quartzites existent mais sont rares. Il y a quelques trémolitites.

Le grenat est abondant dans les trois groupes. L'intensité métamorphique diminue de l'Est vers l'Ouest avec quelques fluctuations locales. La zonéographie peut se caractériser par l'association gneiss à biotite et pyroxène avec leptynites et malgachites abondantes dans le groupe d'Ampandrandava, gneiss à biotite et amphibole avec leptynites mais peu de malgachites dans le groupe d'Ampanihy et enfin, gneiss à amphibole et amphibolites avec épidotites, trémolitites et peu de leptynites dans le groupe de Vohibory. Les migmatites vraies sont rares et liées aux contacts de feuillets granitiques interstratifiés ou aux pegmatites.

Les roches éruptives anciennes comprennent de très rares granites et surtout des roches basiques. Deux gros massifs de labradoritite à hypersthène, diallage et fer titané, recoupent le groupe d'Ampanihy et montrent des enclaves de roches graphiteuses. A l'Ouest de Tranoroa s'étend une vaste zone d'orthogneiss amphiboliques. Il existe aussi quelques ortholeptynites. Les roches éruptives récentes, vraisemblablement crétacées, balsates, labradorites, ankaratrites avec rares trachytes se présentent d'une manière remarquable en essaims de filons nombreux et parallèles, généralement minces mais continus sur plusieurs kilomètres, traversant en écharpe toute la région avec une direction constante N 70° W.

Les groupes se succèdent en superposition de l'Est à l'Ouest. Aucune discordance n'est visible. Toutefois une différence de style tectonique est frappante entre les groupes d'Ampandrandava et d'Ampanihy, le premier montrant des dômes et cuvettes circulaires alors que le second, dès le contact, présente de

long plis réguliers, subméridiens, à axes très allongés. La tectonique générale montre une réapparition du groupe d'Ampandrandava à l'Ouest de Tranoroa en un axe anticlinal complexe. Le synclinal à l'Est montre la même direction N 10 E. Toutefois l'apparition de dômes anticlinaux très allongés Nord-Sud rompt brutalement cette tranquillité : les plissements s'étranglent et au Nord-Est les couches moulent étroitement les pointements anticlinaux.

A l'Ouest de l'axe anticlinal on trouve une série calme à plissements serrés. La régularité n'est troublée que par une intrusion plutonique de labradoritite donnant sur son flanc Est des plissotements en chevrons, sur le flanc Sud-Ouest des complications dans une zone à tectonique isoclinale. La partie Ouest de la région levée (entre Ampanihy et Ejeda) montre une succession des plis synclinaux et anticlinaux dont les axes ont une direction N 10 E, mais s'ennoyent rapidement.

BOTANIQUE. — *Sur la valeur morphologique des* Cactaceæ. Note de M. **Lucien Plantefol**, présentée par M. Roger Heim.

L'étude ontogénique des *Cactaceæ* ne confirme pas l'interprétation caulinaire de ces plantes.

Les recherches que je poursuis depuis cinq ans sur la morphologie des *Cactaceæ* sont assez avancées pour que je doive en faire connaître les résultats. Les conclusions qu'elles apportent, en opposition avec les affirmations classiques, rencontrées déjà par d'autres sous forme fragmentaire et avec la valeur d'hypothèses, s'accordent complètement avec nos connaissances nouvelles sur le point végétatif et les hélices foliaires des Dicotylédones.

A. C'est dans l'œuvre du grand botaniste allemand K. Goebel [1], qu'apparaît d'une manière systématique la doctrine que de ses élèves vont s'attacher à étayer et vérifier et dont on trouve l'exposé le plus moderne, apparemment confirmé par l'observation et l'expérimentation, dans le grand ouvrage de W. Troll [2].

Goebel oppose deux types de *plantes grasses* (Succulenten), les *foliaires* (Blattsucculenten) et les *caulinaires* (Stammsucculenten), d'après la part que prennent les feuilles ou la tige proprement dite à la constitution de la masse charnue réalisant l'accumulation de l'eau. *Crassulaceæ* et *Mesembryanthemaceæ* sont les exemples classiques de succulence foliaire; les *Cactaceæ*, ceux des *Stammsucculenten*.

1° La réduction de la surface transpirante imposée par le climat est obtenue par la suppression des feuilles qui, presque normales chez les *Pereskia*, encore

(1) *Pflanzenbiologische Schilderungen*. Marburg, 1889.
(2) *Vergleichende Morphologie der höheren Pflanzen*. I, 1, Berlin, 1937.

indépendantes, petites et charnues chez les *Opuntia*, simple pointe microscopique chez d'autres, sont nulles chez la plupart des Cactées.

2° Le développement en épaisseur de la tige et surtout de son écorce permet l'accumulation de l'eau dans un corps sphérique ou cylindrique qui en assure la meilleure protection.

3° Mais la réduction de la surface transpirante devenue ainsi trop considérable, la nécessité d'une nouvelle augmentation de la surface, pour l'assimilation, entraînent une modification morphologique de la tige. Goebel veut montrer « qu'une telle augmentation de surface s'est produite dans différents phylums et que, par là même finalement, si nous considérons les organes seulement suivant leurs fonctions, les organes foliaires perdus reparaissent sous une autre forme » (p. 56). Ainsi ont pris naissance les côtes, les mamilles, etc., qui sont des différenciations de la surface de la tige, et, si un *Ariocarpus fissuratus* semble constitué par une rosette de feuilles, comme a pu l'admettre de Candolle, il s'agit là d'une simple convergence entre les émergences néoformées par la tige et des feuilles.

Quelles preuves pourrait-on apporter d'une semblable théorie ? Elle touche à l'évolution. Comme presque tous ceux qui parlent d'évolution, Goebel se satisfait d'imaginer le modelage subi par la plante et les lignes évolutives qui correspondraient à sa pensée.

B. Plus pertinente est une étude ontogénique des Cactées et une comparaison avec les plantes feuillées.

1° Le point végétatif des Cactées ne diffère pas essentiellement de celui des Dicotylédones à feuilles. Un *anneau initial* produit successivement des *primordiums* faits d'une partie saillante se développant plus ou moins au-dessus d'un soubassement méristématique.

2° La *partie saillante*, qui donnerait pétiole et limbe foliaire chez un Lupin, donne la mamille de la *Mammillaria*, la « feuille » de l'*Ariocarpus*, la pointe foliaire sur la côte d'un *Cereus*. La néoformation d'un organe par la tige n'est, sur ce premier point, qu'une vue de l'esprit. La mamille, la « feuille » de l'*Ariocarpus* sont bien, ontogénétiquement, des feuilles.

3° Le *soubassement méristématique* du primordium foliaire donne la masse charnue, extérieurement chlorophyllienne et d'organisation palissadique, intérieurement incolore, qui est le principal réservoir d'eau de la plante. C'est de même que le soubassement méristématique chez une Dicotylédone quelconque donne le segment foliaire qui prolonge la feuille sur la tige, et, topographiquement caulinaire, dérive, avec la feuille proprement dite, d'une masse d'abord homogène de l'anneau initial. Les mamilles rasées, la surface d'une *Mammillaria* est encore faite de bases de feuilles soudées. Énoncer ces faits, légitime peut-être la qualification de « phytonisme », mais traduit la réalité ontogénique.

4° Que les feuilles dont l'individualité est reconnaissable par leur origine,

par la pointe persistante ou la trace du sommet du primordium, par leur vascularisation, soient souvent « soudées » entre elles, donnant des côtes à la surface de la tige cylindrique, formant une lame dans le cas où la tige porte 2 côtes seulement, est absolument évident par l'étude ontogénétique du genre *Rhipsalis*, si polymorphe. Chez le *Rhipsalis Houlletiana* par exemple, dont l'article évoque une longue feuille dentée, le point végétatif comporte 2 centres générateurs. Chaque moitié de la lame est une suite de feuilles aplaties sagittalement, libres par leur pointe et soudées par la face supérieure de l'une à la face inférieure de l'autre; la tige proprement dite est le cordon allongé suivant l'axe de l'organe et que complètent en l'enserrant 2 hélices foliaires situées dans un plan. Le *Rhipsalis pentaptera* comporte 5 côtes orthostiques qui sont 5 hélices foliaires. Le *Rhipsalis cassytha*, sans côtes, a un manchon cylindrique annulaire de 5 à 7 hélices foliaires soudées.

Les *Cactaceæ* sont toutes, malgré l'apparence, des plantes grasses *foliaires*.

AGRONOMIE. — *Expression graphique d'une formule analytique traduisant les états de stabilité ou d'instabilité d'une masse de grains sains.* Note de MM. **Henri Nuret** et **Pierre Schribaux**, présentée par M. Roger Heim.

Deux circonstances rendent aujourd'hui difficile la conservation des céréales : les conditions nouvelles de récoltes et le stockage des grains en grandes masses. Dans les installations de stockage importantes ou dans les cargos céréaliers de fort tonnage, on constate des altérations fréquentes de grains qui se traduisent par des pertes considérables. Le problème technique de la conservation d'un grain par des procédés modernes est donc pratiquement mal résolu.

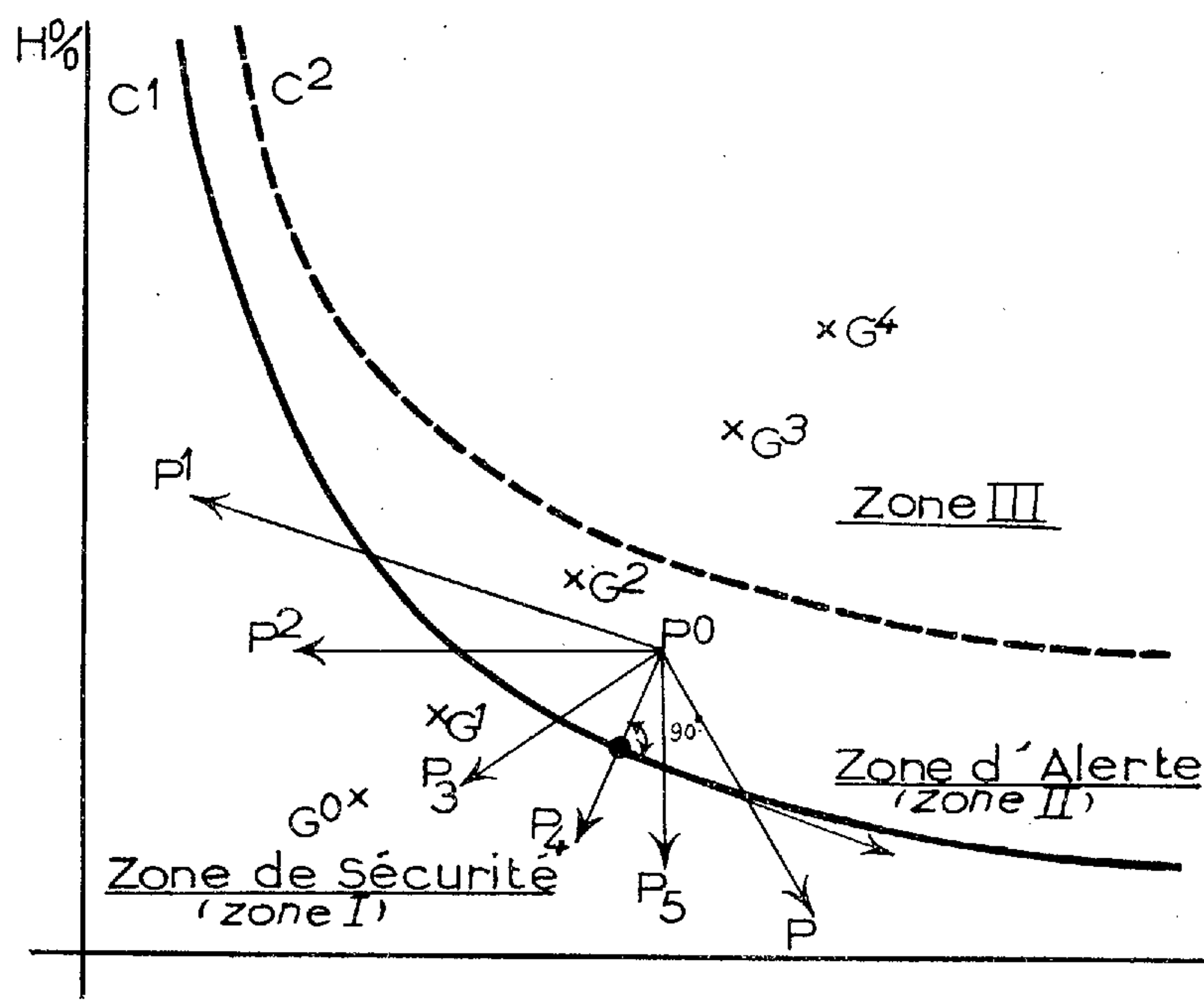
A la suite d'accidents graves portant sur la récolte 1949 et selon les instructions du Ministre de l'Agriculture, nous avons apporté notre collaboration à MM. J. M. Gatheron et A. Lynen dans une série d'études sur la conservation des céréales. Ensemble, après avoir constaté que le problème de la longue conservation de grandes masses de grains restait à résoudre scientifiquement et qu'on ne disposait pas, actuellement, de méthodes permettant des recherches expérimentales à l'échelle des nouveaux moyens de conservation et de transport, nous avons cherché à dégager la nature et les données du problème en cause et à établir des méthodes expérimentales propres à permettre la surveillance et la conservation des stocks de céréales.

Cette première Note définit l'état d'un grain à conserver, point de départ de toute étude sur ce sujet.

Nous rappellerons que le développement des moisissures, des bactéries et aussi de la respiration d'une masse de grains est favorisé par une forte humidité et par une température relativement élevée de la masse de grains.

On peut faire figurer ces deux éléments sur un graphique, en portant en ordonnées l'humidité absolue du grain (H %) et en abscisses sa température t° (figure).

A la suite d'observations et d'expériences nombreuses, il a été possible de relier par un réseau de courbes les points figuratifs des états correspondant à des *conditions de conservation équivalentes* (courbes d'équivalence d'état).



Pour une masse de grains donnée, deux de ces courbes caractérisent la situation du blé stocké et partagent le plan en trois zones.

Hors de la *convexité de la courbe* C_1, la plus rapprochée des axes de coordonnées (zone I), tous les points sont figuratifs d'un *grain stable*, le grain figuré G_0 par exemple ayant une stabilité plus accentuée que le grain figuré G_1.

Dans la *concavité de la courbe* C_2, la plus éloignée des axes de coordonnées (zone III) tous les points sont figuratifs d'un *grain instable et en danger immédiat*, le grain figuré G_4 courant un risque plus grand que le grain figuré G_3 parce que plus éloigné de C_2.

Enfin, entre les deux courbes C_1 et C_2 (zone II) tous les points tels que G_2 sont figuratifs d'un grain en état d'instabilité; la connaissance de cet état doit alerter le stockeur.

On obtient ainsi l'expression graphique de l'état statique d'un grain. On peut en déduire en particulier qu'un grain humide mais froid peut être dans les mêmes conditions de stabilité qu'un grain moins humide mais plus chaud.

Le graphique indique qu'un grain figuré p_0 et situé, par exemple, en zone II

(zone d'alerte) peut être ramené à la zone I (zone de sécurité) d'une infinité de façons parmi lesquelles :

par refroissement à humidité constante, trajet $p_0\, p_2$;

par séchage à température constante, trajet $p_0\, p_4$;

par refroissement et séchage simultanés, tous les trajets du type $p_0\, p_3$.

On peut en déduire, en particulier, que :

lorsqu'une masse de grains est à sa limite de sécurité, il suffit d'une très faible augmentation, ou de sa température, ou de son humidité, ou de l'ensemble de ces deux éléments, pour que la masse passe à l'état instable (alerte) et soit en danger de non conservation ;

quand un grain est à l'état instable, le moyen le plus simple et le plus rapide de le ramener à l'état de sécurité est de le sécher (s'il est chaud) ou de le refroidir (s'il est humide).

CHIMIE AGRICOLE. — *Minéralisation de l'azote organique dans un sol de Bretagne après dix années de différents traitements.* Note de M. **Eugène Jolivet** et Mme **Madeleine Helias**, présentée par M. Albert Demolon.

La minéralisation de l'azote a été étudiée dans un sol sablo-humifère (initialement pH = 6,5 ; N ‰ = 2,0) soumis pendant dix ans en cases lysimétriques aux traitements suivants :

Case 1 : Sol nu sans engrais ni chaux ;
Case 2 : Sol nu sans engrais chaulé par CaO (2 t/ha) ;
Case 3 : Sol nu sans engrais chaulé par CO_3Ca ou maërl ;
Case 4 : Sol nu avec engrais non chaulé ;
Case 5 : Sol cultivé sans engrais ni chaux ;
Case 6 : Sol cultivé avec engrais, chaulé par CaO (2 t/ha) ;
Case 7 : Sol cultivé avec engrais, chaulé par CO_3Ca ou maërl ;
Case 8 : Sol cultivé avec engrais non chaulé.

Assolement : Pomme de terre, Blé, Avoine, Orge et Trèfle, Trèfle.

La réaction et la teneur en azote organique après dix années étaient les suivantes :

Cases......	1	2	3	4	5	6	7	8
pH.........	6,7	7,85	8,05	6,5	6,8	8,2	8,1	6,7
N ‰.......	1,37	1,26	2,01	1,94	2,12	1,65	2,24	2,15

L'azote organique a nettement diminué dans les cases traitées par CaO (2 et 6) tandis qu'il est resté stationnaire (case 3) ou a augmenté dans les cases traitées par CO_3Ca (cases 3 et 7).

Les autres cases cultivées se sont légèrement enrichies.

	Cases nues.				Cases cultivées.			
Mg/kg de terre fine.	Case 1.	Case 2.	Case 3.	Case 4.	Case 5.	Case 6.	Case 7.	Case 8.
N minéral initial.....	30,7	137	66	17,7	21,3	23,7	36,0	24,7
N minéralisé en :								
10 jours.........	13,7	14,7	19,7	21,0	27,3	31,3	15,7	25,3
19 »	24,3	20,7	29,7	27,3	36,0	21,3	28,7	28,7
28 »	31,0	30,4	32,7	31,7	50,7	33,4	42,3	36,4
42 »	41,3	29,0	40,7	35,7	64,0	46,7	51,7	46,3
56 »	44,7	18,3	39,7	37,3	74,3	59,3	60,0	51,0
N nitrifié en % de N organique :								
en 1 mois........	2,26	2,41	1,62	1,63	2,39	2,02	1,88	1,69
en 2 mois........	3,26	1,45	1,97	1,92	3,50	3,59	2,67	2,37

L'examen des résultats ci-dessus fait ressortir les points suivants :

1° En sols nus, la quantité totale d'azote minéralisé en 28 jours, voisine de 30 mg dans les quatre cases, est indépendante de la quantité d'azote minéral initial. L'influence différente en sols nus et en sols cultivés de la quantité d'azote minéral initial semble provenir de l'action d'espèces microbiennes concurrentes des minéralisateurs, espèces qui doivent diminuer et même disparaître à la longue en sols nus tandis qu'elles se perpétuent en sols cultivés.

2° La quantité totale d'azote minéral libérée est nettement plus élevée en case 5 qu'en case 1. Cette aptitude de la case 5 à libérer constamment une plus grande quantité d'azote minéral semble due à l'action des résidus de récolte qui y entretiennent un niveau organique plus élevé et une vitesse de dégradation légèrement supérieure, puisque le pourcentage de minéralisation est supérieur dans la case cultivée. L'apport d'engrais (4 et 8) ou CO_3Ca + engrais (3 et 7) masque l'influence de ces résidus végétaux qui ne cèdent leur azote qu'au deuxième mois d'étuve.

3° Les cases 1 et 5 n'ayant reçu ni engrais ni chaux libèrent le plus d'azote minéral dans leur série respective. Cela pourrait s'expliquer par une plus lente minéralisation créant un potentiel organique plus élevé, dégradable à l'étuve.

4° La même hypothèse explique une minéralisation plus grande des cases à CO_3Ca que de celles à CaO (2 et 3, 6 et 7). CaO agit *in situ* plus brutalement sur la réserve azotée (ce qui se traduit par une diminution de la teneur en azote organique des cases 2 et 6), et par suite de son mélange plus intime avec le sol, son action peut se prolonger encore à l'étuve pendant la durée de la réserve azotée attaquable. On comprend ainsi les forts pourcentages de minéralisation des cases 2 et 6 au 28e jour. Ce pourcentage s'élève encore en case 6 (résidus de récolte) tandis qu'il diminue en case 2 (réserve épuisée). Cepen-

dant, malgré leur taux de minéralisation plus faible, les cases à CO_3Ca libèrent plus d'azote minéral parce que leur teneur en azote organique, moins dégradé *in situ*, est restée plus élevée.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Les constituants puriques et pyrimidiques de la levure et la dégradation de l'acide ribonucléique au cours de l'autolyse.* Note (*) de MM. **Albert Bourdet** et **Paul Mandel**, transmise par M. Maurice Javillier.

On étudie la dégradation des acides nucléiques de la levure par ses propres enzymes dans son milieu naturel. L'activité enzymatique de la levure pendant l'autolyse à 37°C ne permet de mettre en évidence qu'une partie des composés puriques et pyrimidiques libérés par dégradation de l'acide ribonucléique. En soumettant les cellules à des traitements thermiques on modifie certaines actions enzymatiques et favorise l'accumulation des composés intermédiaires.

Nous avons exposé antérieurement des résultats préliminaires concernant les produits de dégradation de l'acide ribonucléique (A. R. N.) au cours de l'autolyse des levures [1]. Nous apportons ici des données quantitatives sur les composés puriques et pyrimidiques d'une levure basse de brasserie et sur les produits de dégradation libérés au cours d'une autolyse soit spontanée, soit précédée ou interrompue par un traitement thermique modifiant les activités enzymatiques.

Les produits de dégradation des acides nucléiques ainsi que les composés puriques et pyrimidiques préexistants, solubles dans le CCl_3. COOH froid, ont été d'abord séparés des constituants nucléiques insolubles non dégradés. Après fractionnement chimique préalable de l'acido-soluble [1] ou hydrolyse selon Smith et Markham [2] du reste nucléique non dégradé, les composés puriques et pyrimidiques de chaque fraction sont séparés individuellement par chromatographie sur papier et dosés après élution au spectrophotomètre Beckman. Les résultats sont consignés dans les tableaux I et II.

L'examen du tableau I montre que la fraction acido-soluble de la levure fraîche est surtout riche en composés de l'adénine et de l'uracile. A côté des nucléotides classiques d'adénine (ATP, ADP, AM_5P, DPN) la chromatographie a mis en évidence un composé phosphoré de l'uracile, différent de l'acide uridylique, dont l'identité avec celui de Leloir [3] reste à démontrer. Pour ce qui est de la fraction nucléique acido-insoluble rappelons que l'acide désoxyribonucléique (A. D. N.) de la levure, dont le taux

(*) Séance du 3 août 1953.

(1) A. Bourdet, IXe Congrès Intern. Ind. Agric., Rome 1952, C. S. I.

(2) *Biochem. J.*, 46, 1950, p. 509.

(3) A. C. Paladini et L. F. Leloir, *Biochem. J.*, 51, 1952, p. 426.

est très faible par rapport à l'A. R. N. (3 %), n'apporte qu'une quantité négligeable de bases puriques et pyrimidiques. Nos résultats peuvent donc être considérés comme répondant très sensiblement à l'ensemble des A. R. N. de la levure dont le rapport purines/pyrimidines serait de 1,47. L'erreur commise en négligeant l'A. D. N. se trouve largement compensée par le fait qu'on élimine les risques de dégradation, inévitables lors de l'isolement et de la purification des A. R. N.

TABLEAU I.

I. — *Composition d'une levure de brasserie fraîche en bases puriques et pyrimidiques.*

	F. acido-soluble		Fraction nucléique				
	μ mol/gr lev. sèche.	p. 100 de base lev. totale.	μ mol/gr lev. sèche.	p. 100 de base lev. totale.	μ mol/mgr ARN dose.	μ mol/100 at P.	rapport moléc. (total = 4).
Adénine......	21,3	31,3	46,8	68,7	0,659	22,3	1,18
Guanine.....	3,6	7	47,4	93	0,676	22,5	1,20
Cytosine......	7,3	19,4	30,4	80,6	0,428	14,5	0,77
Uracile.......	13,4	28,5	31,3	71,5	0,473	16	0,85

TABLEAU II.

II. — *Composés puriques et pyrimidiques de la levure totale, libérés après 4 j. 1/2 d'autolyse à 37° C (en μ mol/gr. levure sèche).*

	Levure avant autolyse soumise 10 minutes à				Levure en cours d'autolyse soumise 10 min. à 100° C après					Témoin autolyse
	50° C.	60° C.	80° C.	100° C.	1/2 j.	1 j.	1 j. 1/2	2 j.	3 j.	4 j. 1/2.
Ac. adénylique...	2,8	10,0	7,4	0	9,4	13,0	13,6	1,3	0	0
Adénosine.......	0	3,0	0	0	0	13,8	9,0	16,0	0	0
Adénine........	52,4	41,6	0	0	13,0	0	21,4	32,0	35,8	7,0
Hypoxanthine...	7,0	0	19,5	20,0	0	0	0	0	29,2	59,0
Ac. guanylique...	8,2	17,2	6,3	0	9,7	11,7	14,5	2	0	0
Guanosine.......	0	11,4	1,6	0	0	4,4	5,0	22,0	0	0
Guanine.........	5,0	4,6	1,8	4	2,0	3,0	3,0	5,0	22,4	3
Xanthine........	36,8	0	0	0,6	5,6	9,0	13,6	16,6	22,4	47,4
Ac. cytidylique..	4,4	6,6	7,0	0	6,7	8,4	7,4	0,6	0	0
Cytidine...	0	0	0	0	0	1,0	0,5	1,2	1,7	0
Cytosine.......	0	0	0	0	0	1,6	0	0	0	0
Ac. uridylique...	12,0	25,3	8,6	0	9,6	11,4	18,4	0,3	0	0
Uridine.........	0	35,2	1,9	0	0	0	0	0,8	0	0
Uracile..........	61,5	13,8	0	11,0	1,0	2,2	30,0	71,4	73,0	84,8
Pour cent A. R. N. dégradé.......	93	83	14	0,5	10	25	45	66,2	89,5	100

Au cours de l'autolyse à 37° C on observe, parallèlement à la disparition des nucléotides acido-solubles préexistants, une diminution rapide de la

teneur en A. R. N. On note une libération progressive de nucléotides d'abord, de bases aminées puis désaminées ensuite, exception faite de la cytosine. Aucun nucléoside n'est décelable dans l'intervalle. La concentration en acides adénylique, guanylique, cytidilyque et uridylique, nulle après 48 h, atteint dans les premières 24 h une valeur maximum respectivement égale à 19,7; 15,6; 12,8 et 12,9 % pour chacun des nucléotides constituants l'A. R. N. Après 4 jours et demi d'autolyse la dégradation de l'A. R. N. est totale. On retrouve à l'état libre la totalité des bases puriques et pyrimidiques des divers composés cellulaires (tableau II, essai témoin).

En soumettant la levure à l'action de la chaleur dans les conditions énoncées au tableau II, on favorise l'accumulation des composés intermédiaires non décelables dans l'autolyse normale. C'est ainsi que l'on met en évidence les quatre nucléosides et la cytosine. Il apparaît également que des systèmes enzymatiques différents participent à la dégradation de chaque mononucléotide en nucléoside et base correspondants, la désamination intervenant au stade base. Cependant la cytidine peut également être désaminée. Les résultats obtenus (tableau II, essai à 60° C) montrent en effet qu'une partie de l'uridine présente tire nécessairement son origine d'un composé autre que l'acide uridylique préexistant.

La séance est levée à 15 h 30 m.

L. B.



ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 14 SEPTEMBRE 1953.

PRÉSIDENCE DE M. GABRIEL BERTRAND.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS
DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE

M. le **Président** souhaite la bienvenue à M. **Perez Marin**, Secrétaire général de l' « Instituto Nacional de Tecnica Aeronautica », de Madrid, qui assiste à la séance.

M. le **Président** annonce à l'Académie le décès de M. **Arnold Frederik Holleman**, Correspondant pour la Section de Chimie, survenu à Bloemendaal (Pays-Bas), le 11 août 1953.

Notice sur Arnold Frederik Holleman, *Correspondant pour la Section de Chimie*, par M. **Marcel Delépine**.

Le collègue que notre Compagnie vient de perdre était sans doute le doyen de nos Correspondants; il s'est éteint le 11 août dernier près du terme de sa 94e année à Bloemendaal où il avait fixé sa résidence depuis son honorariat, après une vie consacrée entièrement à la Chimie.

Il était né le 28 août 1859 à Oisterwyk (Pays-Bas). Il fut étudiant à Leyde, puis à Heidelberg, revint à Leyde pour aller à Munich. En 1887, il fut assistant de van't Hoff à Amsterdam; de 1889 à 1893, directeur d'une station d'agriculture de Groningue, puis professeur de chimie dans cette université qu'il quitta en 1905 pour une chaire de Chimie organique de l'Université d'Amsterdam. Notre Académie le nomma Correspondant en mai 1931, honorant ainsi un savant dont la précellence dans sa contribution aux progrès de la Chimie ne s'est jamais démentie.

Dès le début de ses recherches en 1887, au laboratoire de Franchimont à Leyde, il aborda une question bien spéciale. Il s'agissait d'un β-nitrocymène obtenu par l'action de l'acide azotique sur le cymène, décrit par

Fittica; l'existence de ce corps eût conduit à plus d'isomères que la théorie de Kekulé n'en prévoyait et il était fort important d'éclaircir ce point. Holleman démontra que la constitution du présumé β-nitrocymène était tout autre, c'est un di-*p*-tolylfuroxane dont la formule fut vérifiée par la cryoscopie et les propriétés chimiques. Des recherches complémentaires sur la nitration de l'isonitrosoacétophénone, puis de l'acide fulminique confirmèrent ces vues premières.

Par ces dérivés nitrés et isonitrosés, Holleman inaugurait une longue série de recherches touchant aux acides barbituriques, aux oximes, aux amidoximes, aux acides hydroxamiques, aux composés aromatiques.

Le phénylnitrométhane vainement cherché par V. Meyer et ses élèves, fut obtenu par Holleman, en somme assez simplement, par l'action du chlorure de benzyle sur le nitrite d'argent. Ce qui importe dans ce travail, outre la remarquable tautomérie du phénylnitrométhane et surtout celle de son dérivé *n*-nitré, c'est que ce fut le point de départ d'une immense série de recherches qui devaient occuper leur auteur pendant bien des années. En effet, ayant oxydé le produit de nitration du phénylnitrométhane par l'acide nitrique, il obtint un mélange des trois acides nitrobenzoïques; un problème nouveau se posait : celui de la séparation, puis de la détermination des proportions des dits acides et, par surcroît, l'ambition de préciser les règles des substitutions benzéniques successives. Problème bien nouveau, puisque dans un cas aussi simple que celui de la nitration du chlorobenzène, la composition quantitative du mélange des dérivés nitrés formés n'était même pas résolue.

La variété des substitutions dans le noyau benzénique est inouïe. Lors d'une conférence devant la Société chimique de France en juin 1911, il y a donc plus de 40 ans, Holleman rapportait qu'il avait trouvé 1300 Mémoires consacrés à l'introduction d'un deuxième substituant et d'un troisième; avec ceux traitant de dérivés plus substitués, on atteindrait facilement le chiffre de 2 000. Mais il ajoutait que parmi ces nombreux Mémoires on n'en trouvait que fort peu s'occupant des règles des substitutions.

C'est précisément dans cette masse formidable de faits qu'Holleman et ses collaborateurs ont cherché à apporter des éléments de classification et de prévision, soit d'après des résultats déjà connus, soit par des expériences nouvelles. Pour cela, Holleman a adapté merveilleusement aux problèmes soulevés la détermination, tant de la nature que des proportions des substances engendrées par la substitution. Les méthodes créées à ce sujet étaient toutes naturelles pour un élève de van't Hoff : elles s'appuient sur les solubilités simultanées et sur les diagrammes des points de fusion de mélanges binaires ou ternaires, préalablement établis avec les corps purs supposés dans les mélanges.

Des faits observés, Holleman espérait bien trouver quelque explication

des proportions différentes des isomères engendrés; par exemple, la prépondérance de certains par rapport aux autres pouvait dépendre des vitesses de substitution pour une orientation donnée; la connaissance de ces vitesses eût permis d'entrer dans le domaine des prévisions. Si quelques résultats nets furent acquis, la prévision resta souvent d'ordre qualitatif. Quoi qu'il en soit, c'est presque toujours aux faits relatés par Holleman qu'un chimiste s'adresse pour une question de substitution benzénique. Il serait tout à fait intéressant qu'aujourd'hui, où les distances des atomes, leur charge électrique et les forces des liaisons atomiques sont l'objet de déterminations numériques, on établît des prévisions plus parfaites que celles du temps d'Holleman. Il y aurait là, étant donné les nombreux résultats acquis, matière à bien des recoupements entre les théories et l'expérience.

Nous n'avons parlé ici que de l'œuvre dominante d'Holleman; on pourrait y ajouter bien d'autres travaux. Par exemple, puisque la saccharine diffère du phtalimide par le remplacement d'un CO de ce dernier par SO_2 et que cela fait passer d'un phtalimide insipide à la saccharine éminemment sucrante, ne pourrait-on imaginer qu'en remplaçant le deuxième CO par SO_2, on accentuerait le pouvoir sucrant ? En fait, la nouvelle substance est bien moins sucrée que la saccharine avec un arrière-goût âpre et amer. Holleman a élaboré un procédé de préparation des acides racémique et inactif par nature qui est à l'origine de la méthode actuelle.

En Chimie minérale, nous lui devons des études sur les phosphates, sur la décomposition spontanée de l'acide thiosulfurique, sur la préparation du silicium et de son chlorure. En Chimie physique, outre ses nombreux diagrammes, il s'est occupé du coefficient de partage, de la conductibilité électrique des acides chloro et nitro-benzoïques.

Il fut l'animateur du *Recueil des Travaux chimiques des Pays-Bas*, rédigé, comme on le sait, uniquement en langue française jusqu'en 1921. Notre gouvernement avait répondu à cette évidente sympathie de Holleman pour notre pays en l'appelant depuis longtemps dans les rangs de la Légion d'honneur. Ce geste bien lointain mériterait d'être répété envers les savants qui, comme Holleman, soutiennent le prestige de notre langue.

En dehors de la direction du Recueil, Holleman a publié un manuel de travaux pratiques de Chimie pour les débutants et surtout des traités de Chimie minérale et de Chimie organique; le traité de Chimie organique a été traduit en huit langues, dont la langue française, avec un nombre invraisemblable d'éditions; c'est dire l'immense service que l'auteur a rendu à de multiples générations d'étudiants.

Notre Compagnie assure les savants hollandais de toute son admiration pour leur si éminent compatriote et les prie de croire que nous partageons leur affliction.

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Sur un critère de normalité.* Note de M. **Paul Montel.**

1. Considérons une famille F de fonctions $f(z)$ méromorphes dans un domaine (D). Soient $f(\alpha)=a$, $f(\beta)=b$, deux valeurs d'une fonction $f(z)$ correspondant aux valeurs α et β de la variable. Si la famille est normale dans l'intérieur de (D), dans tout domaine (D′) complétement intérieur à (D), les distances $|\alpha-\beta|$ relatives aux différentes fonctions de la famille ont un minimum non nul pour des valeurs fixes de a et b. On en déduit le théorème suivant :

Théorème. — *Pour qu'une famille* F *de fonctions* $f(z)$ *méromorphes dans un domaine* (D) *soit normale dans l'intérieur de ce domaine, il faut et il suffit que, dans tout domaine* (D′) *intérieur à* (D), *les racines des équations*

$$f(z)=a,\qquad f(z)=b,\qquad f(z)=c,\qquad f(z)=d,$$

a, b, c, d *désignant des nombres différents, soient telles que la distance de toute racine de l'une de ces équations à toute racine d'une autre reste supérieure, quelle que soit la fonction de la famille, à un nombre positif fixe.*

Si l'une des valeurs choisies pour a, b, c, d est une valeur exceptionnelle pour les fonctions $f(z)$, cette valeur n'intervient pas pour la détermination du minimum. On peut formuler autrement la proposition en disant que les ensembles dérivés des ensembles des zéros de $f-a$, $f-b$, $f-c$, $f-d$, pris deux à deux, ne doivent avoir aucun point commun. Le nombre des valeurs choisies ne peut être inférieur à quatre. Les valeurs a, b, c, d peuvent varier avec la fonction $f(z)$, le théorème reste valable pourvu que les ensembles de valeurs données à a, b, c, d n'aient aucun point limite commun à deux d'entre eux.

2. L'existence d'un minimum positif l pour l'écart de deux zéros des fonctions $f-a$, $f-b$, $f-c$, $f-d$ entraînant la normalité de la famille, il en résulte que si l'on remplace un des nombres a, b, c, d par un autre, par exemple d par e, on aura nécessairement un minimum positif l' pour l'écart minimum relatif au groupe a, b, c, e. On démontre que ce minimum l' ne dépend, pour chaque domaine (D′), que de l et des rapports anharmoniques $(abcd)$ et $(abce)$.

3. On sait qu'une famille F de fonctions méromorphes dans un domaine (D) est normale dans l'intérieur de ce domaine lorsque ces fonctions n'ont aucun point commun avec une courbe algébrique (Γ) dont le degré est au moins égal à trois. Cette courbe peut être indécomposable ou non; on suppose seulement que, si elle se décompose, chaque facteur du polynome qui la définit ne figure qu'au premier degré. Supposons maintenant que le degré de la courbe soit supérieur ou égal à quatre. Nous obtenons le théorème suivant :

Théorème. — *Soit une famille* F *de fonctions* $f(z)$ *méromorphes dans un domaine* (D) *et* (Γ), *une courbe algébrique de degré au moins égal à quatre.*

Supposons que, en deux points de rencontre α, a; β, b *de la courbe* $u = f(z)$ *et de* (Γ), *on ait* $|\alpha - \beta| > l > 0$ *si* $|a - b| > m > 0$. *La famille est alors quasi normale dans* (D), *les seuls points irréguliers possibles étant les points de ramification ou les points multiples de la courbe en lesquels passent toutes les branches de cette courbe sauf une au plus. Si la courbe ne possède pas de tels points ou si le domaine* (D) *n'en contient pas, la famille est normale.*

4. Les propositions qui précèdent sont des cas particuliers d'un théorème général aisé à établir en utilisant la représentation sphérique sur des sphères de Riemann des valeurs de z et de celles de $f(z)$.

THÉORÈME. — *Pour qu'une famille de fonctions méromorphes* $f(z)$ *dans un domaine* (D) *soit normale dans l'intérieur de ce domaine, il faut et il suffit que la distance sphérique des images de deux valeurs de la variable demeure supérieure à un nombre positif fixe quelle que soit la fonction* $f(z)$ *lorsque la distance sphérique des images des deux valeurs correspondantes de la fonction est supérieure à un nombre positif donné.*

Utilisons la dérivée sphérique de Marty et son théorème d'après lequel pour qu'une famille F soit normale dans l'intérieur d'un domaine (D), il faut et il suffit que, dans tout domaine intérieur (D′), la dérivée sphérique soit uniformément bornée pour les fonctions de cette famille. Soit M, la borne supérieure de la dérivée sphérique dans le domaine (D′). On démontre aisément que : *si la distance sphérique des images de deux valeurs de la fonction reste supérieure au nombre positif* m, *la distance sphérique des image des valeurs correspondantes de la variable reste supérieure à* m/M.

ÉCONOMIE RURALE. — *Principes régissant la rentabilité de la fumure.* Note de M. **Albert Demolon.**

La considération de la loi des excédents de rendement décroissants et de la courbe la traduisant dans chaque cas particulier permet d'étendre et de préciser les indications fournies par l'expérimentation culturale, en ce qui concerne les résultats à attendre de la fumure au point de vue économique lorsqu'on fait croître la dose appliquée.

Quand on étudie la variation du rendement y en fonction d'apports croissants d'un même engrais N, P, K [1], on constate que les excédents de récolte rap-

(1) Nous envisageons dans cette Note une fumure donnée, apportée à dose croissante, sans faire intervenir la constitution de celle-ci. Cet autre problème fait généralement l'objet de l'expérimentation, en raison de son incidence sur le rendement. En fait, l'optimum résulte de l'association de l'optimum de constitution à l'optimum de la dose. N. Charliers a attiré récemment l'attention sur ce point de vue dans sa *Méthodologie des essais de fertilisation* (*Rapport présenté au VIII*e *Congrès International des Industries agricoles*, Bruxelles, 1950).

portés à une même quantité d'engrais vont en diminuant si les doses appliquées augmentent. En conséquence il arrive un moment où l'accroissement de rendement ne compense plus le supplément de dépense. Si l'on désigne par k_1 la valeur de l'unité de récolte et par k_2 celle de l'unité d'engrais la fumure cesse d'être payante lorsque $k_1\,dy = k_2\,dx$, soit $dy/dx = k_2/k_1$.

Expérimentalement la loi précédente s'exprime par une branche de courbe d'allure parabolique répondant à une relation de la forme $y = y_0 + bx - cx^2$, dans laquelle y_0 représente le rendement du témoin sans engrais, b et c étant deux coefficients numériques (b traduit l'efficacité de l'engrais et c l'action des facteurs venant la freiner ou la limiter [2]). Le sommet de cette parabole d'axe vertical correspond à $x = b/2c$ que nous désignerons par x_{max}.

Le bénéfice brut laissé par l'excédent de récolte $y - y_0$ fourni par une dose x d'engrais sera, abstraction faite des effets résiduels $k_1(bx - cx^2) - k_2 x$ (I) dont le maximum est atteint pour $x = [b - (k_2/k_1)]/2c$ valeur que nous désignerons par x_{optim}. En ce point $k_1\,dy = k_2\,dx$, c'est-à-dire que le coefficient angulaire de la tangente à la courbe est égal à (k_2/k_1).

On voit donc que la dose optima au point de vue rentabilité est inférieure à celle assurant le maximum de production $[(x_{optim}/x_{max}) = 1 - (k_2/k_1)\,b$, soit 0,9 à 0,6). Elle s'en écarte de plus en plus lorsque s'élève le rapport (k_2/k_1); il s'ensuit que ce rapport, fonction des conditions économiques, joue un rôle important dans la détermination de la limite au-dessus de laquelle l'accroissement de la fumure cesse d'être rentable et pour laquelle corrélativement le prix de revient passe par un minimum.

Mais dans chaque cas cette limite dépend également de la réaction du complexe sol + plante à la fumure. Celle-ci se traduit par la valeur de $y - y_0$ pour x_{max}, soit $(b^2/4c)$. C'est ici l'allure de la courbe du rendement qui est en cause. On peut en outre déduire de la formule (I) un certain nombre d'indices intéressants :

1° Supplément de rendement par unité fertilisante $(y - y_0)/x$:

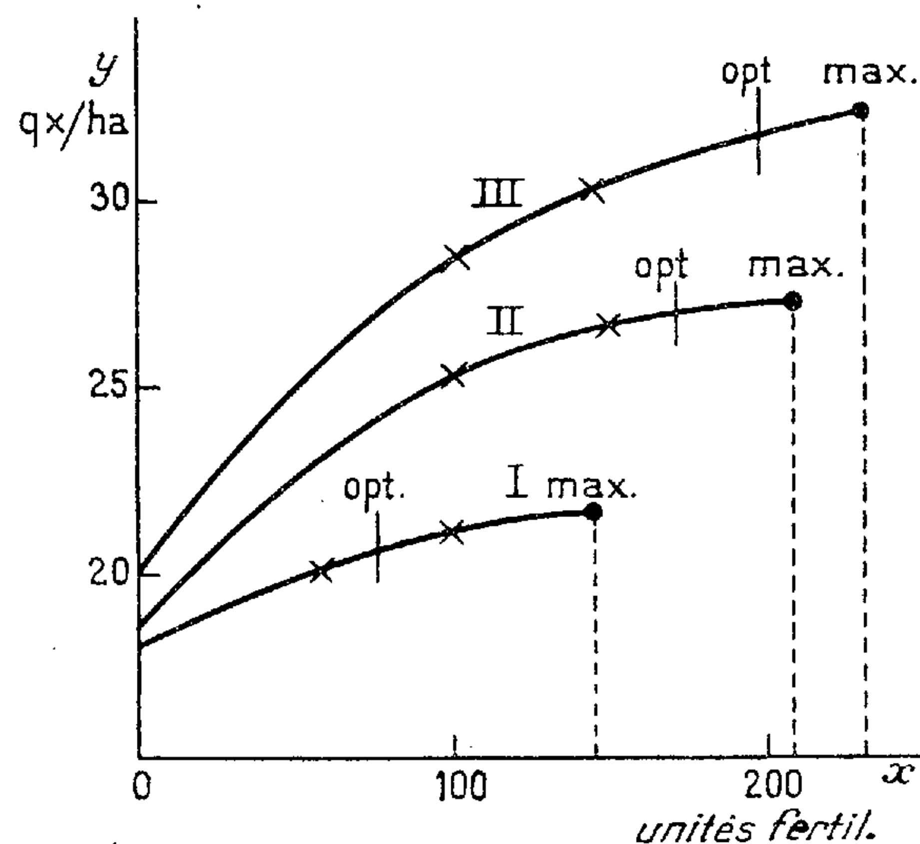
$$\text{pour } x_{max} : \quad \frac{b}{2}; \qquad \text{pour } x_{optim} : \quad \frac{b + \frac{k_2}{k_1}}{2}.$$

2° Supplément total de rendement E :

$$\text{pour } x_{max} : \quad \frac{b^2}{4c}; \qquad \text{pour } x_{optim} : \quad \frac{b^2 - \left(\frac{k_2}{k_1}\right)^2}{4c}.$$

3° Supplément de bénéfice de x_{max} à x_{optim} $(1/4c)\,(k_2^2/k_1)$

(2) a et b sont calculés directement dans chaque cas, au moyen de deux valeurs de x encadrant celles adoptées en pratique. Ceci évite les objections soulevées par l'utilisation de la formule exponentielle de Mitscherlich traduisant la loi générale d'action des facteurs de croissance.



	b.	c.	x_{max}.	x_{optim}.	Rapport. $\frac{x_{optim}}{x_{max}}$.	Excédent par unité fertilisante pour x_{max}.	pour x_{optim}.
I...	4,8	0,016	150	88	0,58	2,4	3,4
II...	8,6	0,019	210	174	0,80	4,3	5,3
III...	12,9	0,028	230	195	0,85	6,4	7,4

Les exemples ci-dessus concernant trois sols-types fournissent une application chiffrée des calculs précédents (culture du blé-fumure N, P, K, de formule 1 — 1 — 2, $k_1 = 36$, $k_2 = 72$, $k_2/k_1 = 2$). On constate que dans le cas de sols ayant un haut niveau de productivité l'optimum économique se rapproche du maximum. Par contre, lorsque la courbe du rendement est faiblement ascendante la rentabilité de la fumure est moindre et l'écart entre les valeurs correspondant à l'optimum et le maximum est relativement plus important ; il reste nécessairement inférieur à l'écart de prix de la fumure.

En conclusion nous soulignerons les points suivants :

La dose d'engrais optima correspondant au bénéfice maximum ne doit pas être confondue avec celle susceptible d'assurer la production maxima.

A — Au point de vue économique :

a. Elle s'en écarte de plus en plus au fur et à mesure que s'élève le rapport k_2/k_1 des prix unitaires de l'engrais et de la récolte.

b. L'importance du bénéfice supplémentaire ainsi réalisé (voir 3°) augmente rapidement lorsque k_2 (prix de l'engrais) s'élève et de façon moins marquée lorsque k_1 (prix de la récolte) s'abaisse.

c. Lorsque $k_2/k_1 > b$ l'engrais n'est jamais rentable.

B. Au point de vue agronomique :

La réaction des sols en culture à la fumure $b^2/4c$ constitue un élément

essentiel de leur capacité de production ([3]). A cet égard les sols de haute capacité productive sont ceux qui répondent le plus avantageusement à la fertilisation intensive; pour les autres la fumure, moins rémunératrice dans l'immédiat, comporte des doses optima plus réduites, mais elle contribue à l'élévation continue du potentiel productif et partant à l'accroissement ultérieur des doses susceptibles d'être appliquées avantageusement.

Il n'est pas douteux que dans la majorité des cas la fumure reste actuellement au-dessous de l'optimum économique ; aussi est-il souhaitable que l'expérimentation s'attache à préciser cet optimum et la marge d'accroissement rentable de la production, conformément aux principes généraux que nous venons d'exposer.

CORRESPONDANCE.

Le Comité organisateur du **Congrès International des Mathématiciens** invite l'Académie à se faire représenter à ce Congrès qui se tiendra à Amsterdam, du 2 au 9 septembre 1954.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° *Niels Henrik Abel*, par Viggo Brun.

2° Lucio Orlandi. *Percentuale di sericina in Bozzoli di diverse razze e incroci di* Bombyx mori, *L.*

3° *Mathematica scandinavica*. Ediderunt Societates mathematicæ, Daniæ, Fenniæ, Islandiæ, Norvegiæ, Sveciæ. Vol. I. Fasc. 1.

4° *The science reports of the Saitama University* (Urawa, Japan). Series A (*Mathematics, Physics and Chemistry*). Vol. I, nos 1, 2.

5° Académie bulgare des sciences. Otdelenie za fysico-matematitcheski i teknitcheski nauki. *Izvestia na matematitcheskia Institout*. Tom I.

THÉORIE DES RELATIONS. — *Sur certaines relations qui généralisent l'ordre des nombres rationnels*. Note (*) de M. **Roland Fraïssé**, présentée par M. Gaston Julia.

Définitions de la relation riche et de la relation homogène, cette dernière généralisant l'ordre η des nombres rationnels. Rapports entre ces deux notions, étendant notamment aux relations les deux propriétés suivantes : tout ordre dénombrable est isomorphe à une restriction de η; l'ordre η est le seul ordre dénombrable dense sans premier ni dernier élément (ordre homogène).

([3]) A. Demolon et S. Hénin, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 847.

(*) Séance du 7 septembre 1953.

1. Étant donnée une classe K de relations à n arguments, une relation R de K sera dite *riche* ([1]) *dans* K si toute relation de K est isomorphe à une restriction ([2]) de R.

Par exemple, l'ordre η (ordre des nombres rationnels rangés par grandeur croissante) ou tout ordre dénombrable prolongement ([2]) de η, est riche dans la classe des ordres dénombrables.

Une relation R de base E sera dite *homogène* si, quelle que soit la partie finie F de E, tout isomorphisme de R, restreinte à F, sur une restriction de R, peut être prolongé en un automorphisme de R.

On démontre que η est le seul ordre dénombrable homogène. Par contre, il existe plusieurs ordres homogènes ayant la puissance du continu, dont l'ordre λ des nombres réels > 0 et l'ordre $\lambda + \Omega(\hat{1} + \lambda)$ où $\hat{1}$ désigne l'ordre ayant un seul élément, Ω le plus petit bon ordre non dénombrable.

2. Nous avons démontré les résultats suivants :

Étant donnée une relation R, nous posons $A \in \Gamma_R$ si, et seulement si toute restriction de A à une partie finie de sa base est isomorphe à une restriction de R.

Une classe K de relations est dite une Γ si elle est la Γ_R d'une certaine relation R ([2]).

2.1. *Toute relation* R, *homogène et de base finie ou dénombrable, est riche dans la classe* Γ_R, *supposée restreinte aux relations de bases finies et dénombrables.*

Soit K une classe Γ :

2.2. *S'il existe dans* K *des relations homogènes* R *telles que* $K = \Gamma_R$, *l'une d'elles, et une seule* (avec ses isomorphes) *est de base finie ou dénombrable.*

2.3. *Pour qu'il existe dans* K *une relation homogène* R *telle que* $K = \Gamma_R$, *il faut et suffit que* K *vérifie la condition suivante :*

$\mathcal{C}$: *Si* A, B *de bases finies appartiennent à* K *et ont une restriction commune de base* I, *il existe une relation* C *de* K *et deux isomorphismes* φ *et* ψ *de* A *et de* B *sur deux restrictions de* C, *avec* $\varphi(x) = \psi(x)$ *pour* $x \in I$.

Soit K′ la classe des relations de K dont la base est finie ou dénombrable; nous ignorons s'il existe une relation riche dans K′; toutefois cela est démontré si K vérifie $\mathcal{C}$, en raison des énoncés 2.1 à 2.3.

La classe Γ de toutes les relations à n arguments vérifie évidemment $\mathcal{C}$. En ce cas, l'existence de relations riches a été annoncée par A. Lindenbaum ([3]) qui les appelle « relations universelles » et par nous-mêmes ([1]). L'énoncé 2.2 distingue, parmi ces relations riches, une seule relation homogène.

La classe des ordres partiels et celle des ordres totaux vérifient $\mathcal{C}$. Par contre, celle des ordres *ramifiés* ([2]) ne la vérifie pas.

([1]) Nous avons déjà défini la relation riche dans le cas particulier où K comprend toutes les relations à n arguments (*Comptes rendus*, **226**, 1948, p. 987).

([2]) *Comptes rendus*, **237**, 1953, p. 508.

([3]) *Ann. Soc. Pol. de Math.*, **17**, 1938, p. 124-126.

3. Les questions suivantes restent ouvertes :

3.1. Quelle est la puissance de l'ensemble des Γ qui vérifient $\mathcal{C}$?

3.2. Dans la définition de la relation homogène à n arguments, supposons que F soit astreint à avoir n éléments au plus ; la définition obtenue équivaut-elle à la définition initiale ?

3.3. Étendons ainsi la définition de la relation homogène « quelle que soit la partie finie F de E, il existe une partie finie G($F \subset G \subset E$) telle que tout isomorphisme de R restreinte à G sur une restriction de R peut être prolongé en un automorphisme de R ». Existe-t-il alors, dans toute Γ, une relation répondant à cette définition ?

THÉORIE DES NOMBRES. — *Sur le nombre des diviseurs premiers de n.* Note de M. **Hubert Delange**, présentée par M. Paul Montel.

Désignons par $\omega(n)$ le nombre des diviseurs premiers de l'entier n.

Hardy et Ramanujan ont montré que $\omega(n)$ ne s'écarte pas trop, en général, de $\log\log n$ ([1]). Pour préciser leur résultat, nous avons établi le théorème suivant :

Théorème. — *Soit* $N(x, a, b)$ *le nombre des* $n \geqq 3$ ([2]) *et* $\leqq x$ *pour lesquels*

$$a \leqq \frac{\omega(n) - \log\log n}{\sqrt{\log\log n}} \leqq b$$

($a < b$, *avec a et b finis ou non*).

Lorsque x *tend vers* $+\infty$, $(1/x)N(x, a, b)$ *tend vers* $1/\sqrt{2\pi}\int_a^b e^{-\frac{t^2}{2}}\,dt$.

Le principe de notre démonstration consiste à prouver que, si l'on pose $\psi_x(t) = (1/x)N(x, -\infty, t)$, pour chaque q entier $\geqq 1$, quand x tend vers $+\infty$,

$$\int_{-\infty}^{+\infty} t^q\,d\psi_x(t) \quad \text{tend vers} \quad \frac{1}{\sqrt{2\pi}}\int_{-\infty}^{+\infty} t^q e^{-\frac{t^2}{2}}\,dt$$

[expression qui est égale à 0 si q est impair et à $1, 3, 5 \ldots (2m-1)$ si $q = 2m$].

En utilisant le fait que, de toute suite de fonctions prises parmi les fonctions ψ_x, on peut extraire une suite convergente, et un théorème bien connu de Carleman sur l'unicité de la solution du problème des moments de Hamburger ([3]), on en déduit que, quand x tend vers $+\infty$,

$$\psi_x(t) \quad \text{tend vers} \quad \frac{1}{\sqrt{2\pi}}\int_{-\infty}^{t} e^{-\frac{u^2}{2}}\,du.$$

(1) *Quarterly Journal of Math.*, **48**, 1917, p. 76-92.

(2) Il faut prendre $n \geqq 3$ pour que $\log\log n > 0$.

(3) *Les fonctions quasi analytiques*, Gauthier-Villars, Paris, 1926, p. 80-81.

On a

$$\int_{-\infty}^{+\infty} t^q\, d\psi_x(t) = \frac{1}{x} \sum_{3\leq n\leq x} \left[\frac{\omega(n) - \log\log n}{\sqrt{\log\log n}} \right]^q.$$

Alors, on voit aisément que, pour obtenir le résultat indiqué, il suffit de prouver que l'on a

$$\lim_{x\to+\infty} \frac{1}{x(\log\log x)^{\frac{q}{2}}} \sum_{3\leq n\leq x} [\omega(n) - \log\log n]^q = \begin{cases} 0 \text{ si } q \text{ est impair,} \\ 1, 3, 5, \ldots, (2m-1) \quad \text{si } q = 2m. \end{cases}$$

Il faut donc évaluer la somme $\sum\limits_{3\leq n\leq x} [\omega(n) - \log\log n]^q$.

Désignons par $\Pi_r(x)$ la somme des inverses des entiers $\leqq x$ qui sont le produit de r nombres premiers différents, et posons

$$\Omega_r(x) = \sum_{n\leq x} \omega(n)^r.$$

En faisant appel à un théorème taubérien que nous avons énoncé dans une Note précédente (¹), et utilisant le fait que la fonction $\zeta(s)$ de Riemann n'a aucun zéro de partie réelle égale à 1, on montre qu'il existe des coefficients α_0, α_1, ..., α_j, ... tels que l'on ait pour x infini

$$\Pi_q(x) = \sum_{j=0}^{q} \frac{\alpha_j}{(q-j)!} (\log\log x)^{q-j} + o\left[\frac{(\log\log x)^{q-1}}{\log x}\right].$$

Les α_j sont les coefficients du développement en série entière de la fonction entière

$$\frac{e^{-az}}{\Gamma(1+z)} \Pi\left(1 + \frac{z}{p}\right) e^{-\frac{z}{p}}, \qquad \text{où} \quad a = \Sigma\left(\log\frac{p}{p-1} - \frac{1}{p}\right)$$

(le Π et le Σ étant étendus aux nombres premiers). Mais il nous suffit de savoir que $\alpha_0 = 1$.

On voit ensuite que, pour $q \geqq 1$,

$$\Omega_q(x) = x \sum_{j=1}^{q} a_j^{(q)} \Pi_j(x) + O\left[\frac{x(\log\log x)^{q-1}}{\log x}\right],$$

où les coefficients $a_j^{(q)}$ sont déterminés de manière que l'on ait l'identité

$$\sum_{j=1}^{q} a_j^{(q)} \frac{X(X-1)\ldots(X-j+1)}{j!} \equiv X^q.$$

[$(a_j^{(q)}/q!)$ est le coefficient de z^q dans le développement en série entière de $(e^z - 1)^j$].

(¹) *Comptes rendus*, **232**, 1951, p. 589 (théorème II).

Enfin, en séparant les termes correspondant à $n < (x/\log x)$ et à $n \geqq (x/\log x)$, on voit que

$$\sum_{3 \leqq n \leqq x} [\omega(n) - \log\log n]^q = \sum_{n \leqq x} [\omega(n) - \log\log x]^q + O\left[\frac{x(\log\log x)^q}{\log x}\right],$$

$$= \sum_{j=0}^{q} (-1)^j C_q^j (\log\log x)^j \Omega_{q-j}(x) + O\left[\frac{x(\log\log x)^q}{\log x}\right].$$

Ajoutons que le théorème énoncé ici peut se généraliser en considérant le nombre des diviseurs premiers de n qui appartiennent à une progression arithmétique donnée, ou bien à l'une ou l'autre de plusieurs progressions arithmétiques données, de même raison.

ALGÈBRE. — *Sur la représentation des idéaux par des idéaux primaires.* Note (*) de M. **Michael Rabin**, présentée par M. Paul Montel.

Dans cette Note, nous nous proposons de donner une condition nécessaire et suffisante pour que chaque idéal dans un anneau commutatif puisse être représenté comme l'intersection d'un nombre fini d'idéaux fortement primaires.

Nous dirons qu'un idéal A satisfait à la condition des chaînes des quotients (abr. CCQ), si toute chaîne croissante

$$(1) \qquad A \subset A:B_1 \subset \ldots \subset A:(B_1 B_2 \ldots B_k) \subset \ldots \subset R$$

où les B_i sont des idéaux dans l'anneau R, se termine après un nombre fini de quotients. S'il existe un nombre N(A) tel que, pour chaque choix des idéaux B_i, la chaîne (1) ne contient pas plus de (N)A termes différents, nous disons que A satisfait à la condition stricte des chaînes des quotients (abr. CSCQ). En ce cas, le nombre naturel le plus grand k tel qu'une chaîne (1) ayant k termes existe, est par définition la longueur de A et se dénote L(A).

Par induction par rapport à L(A), nous pouvons démontrer le théorème suivant :

Théorème. — *Chaque idéal dans l'anneau commutatif* R *est représentable comme l'intersection d'un nombre fini d'idéaux fortement primaires si et seulement si la* CSCQ *est remplie pour chaque idéal dans* R.

En employant un théorème bien connu de E. Noether, nous pouvons conclure que la CSCQ est impliquée par la condition du maximum, la réciproque n'étant pas vraie.

Dans ces problèmes un rôle fondamental est joué par le :

Lemme. — *Soit* R *un anneau commutatif satisfaisant à la* CCQ (*c'est-à-dire que tout idéal dans* R *satisfait à cette condition*).

Soit l'idéal A représenté dans la forme $A = B \cap T$, où T est un idéal maximal

(*) Séance du 10 août 1953.

donnant par intersection avec B l'idéal A. Alors T est un idéal primaire, où bien il existe un élément i et un idéal T' tel que :

a. $A \subset A : i = A : i^2$; *b*. $T \subset T'$; *c*. $A = B \cap T' \cap A : i$.

La démonstration de notre théorème principal est la suivante. Si $L(A) = 0$, A est primaire. Nous supposons donc la validité du théorème pour tout idéal H satisfaisant à $L(H) < L(A)$ et démontrons sa validité pour A. Nous considérons les idéaux de la forme $\mathfrak{J} = A : B$ (A et B étant idéaux), ayant la propriété $A : B = A : B^2$. Nous les appelons composants de A. Leur étude a été commencée par Krull. Il a démontré qu'ils coïncident avec les composants isolés de A. On peut démontrer que les composants de A satisfont à la condition du minimum, et que l'intersection de composants de A est elle-même un composant de A. Si $A \subset \mathfrak{J}$, $\mathfrak{J}$ s'appelle composant propre de A; ces idéaux satisfont à $L(\mathfrak{J}) < L(A)$.

Nous choisissons un composant minimal propre $\mathfrak{J} = A : B$ et exprimons A dans la forme $A = \mathfrak{J} \cap T$, où T est maximal. Si T est primaire, la démonstration est achevée, sinon, il résulte du lemme que $A = \mathfrak{J} \cap A : i \cap T'$.

$C = \mathfrak{J} \cap A : i$ est un composant de A, avec $A \subseteq C \subseteq \mathfrak{J}$; mais, $\mathfrak{J}$ étant minimal, nous avons soit $C = \mathfrak{J}$, soit $C = A$. $C = \mathfrak{J}$ implique $A = \mathfrak{J} \cap T'$, contredisant la maximalité de T. Donc $A = C = \mathfrak{J} \cap A : i$, mais alors $L(\mathfrak{J}) < L(A)$, $L(A : i) < L(A)$ et l'application de l'hypothèse d'induction achève la démonstration.

Plusieurs auteurs ont présumé que la condition simple des chaînes des quotients est nécessaire et suffisante pour le théorème sur l'intersection, mais jusqu'ici cette proposition n'est ni prouvée, ni réfutée par un exemple. Tout de même on peut démontrer que la condition simple de chaînes des quotients implique que chaque idéal dans R soit l'intersection des idéaux fortement primaires (mais pas nécessairement en nombre fini).

Parmi les résultats que nous pouvons déduire de notre condition on trouve que, dans chaque anneau satisfaisant à la condition du minimum, le théorème sur l'intersection est valable, résultat analogue à celui de E. Noether. Notre critère conduit aux conditions nécessaires et suffisantes sur l'anneau R assurant que le théorème sur l'intersection est valable dans $R[x]$.

ALGÈBRE. — *Sur les anneaux normés de Hilbert*. II. *Sur un théorème de M. W. Ambrose*. Note (*) de M. **Kiyoshi Iséki**, transmise par M. Arnaud Denjoy.

Cette Note a pour but d'examiner une structure d'anneaux de Hilbert avec élément-unité [1].

(*) Séance du 7 septembne 1953.

[1] Quant à la signification de certaines notations, *voir* K. Iséki, *Comptes rendus*, **236**, 1953, p. 1123.

Nous pouvons construire l'idéal maximal à gauche dans l'anneau H en employant le lemme de M. Zorn. De plus, il faut que cet idéal soit fermé. Il résulte par conséquent qu'il existe nécessairement l'idéal maximal à gauche et fermé dans l'anneau H. La variété orthogonale complémentaire de cet idéal est l'idéal maximal à droite. Ainsi, d'après le dernier théorème de ma Note précédente, nous avons le théorème fondamental suivant :

Théorème. — *Il existe au moins une projection minimale dans l'anneau* H *avec élément-unité.*

L'intersection de tout idéal maximal à gauche dans l'anneau H avec élément-unité est le radical de cet anneau ([2]). Un radical d'anneau H devient (O)-idéal comme le cas particulier de ma Note ([3]). On a donc le

Théorème. — *L'anneau* H *avec élément-unité est semi-simple.*

Il résulte de ce théorème que l'anneau H est la somme directe des anneaux H simples et fermés.

Tel anneau H n'est pas naturellement nilpotent, de sorte que l'idéal minimal à droite $\mathfrak{A}$ peut s'écrire sous la forme $\mathfrak{A} = He$. (e est projection minimale.) D'après la méthode algébrique bien connue, eHe est un corps. De plus, H est représenté comme la matrice avec le coefficient eHe ([4]).

Or quant à la structure de H, nous avons le lemme suivant : *Si l'anneau* H *est un corps (pas nécessairement commutatif) il est isomorphe avec un corps complexe.*

On a généralement le théorème suivant :

Théorème. — *Si l'anneau* H *sur réel est un corps alternatif dans le sens de M. Zorn, il est isomorphe avec le nombre réel, complexe, quaternion ou bien une algèbre de M. Cayley et dans tous les cas* x^* *correspond avec le nombre conjugué de* x.

Nous avons ainsi prouvé que l'anneau H est la somme directe de la matrice d'algèbre, qui a été établie par M. W. Ambrose.

ALGÈBRE TOPOLOGIQUE. — *Sur les corps localement bornés.*

Note de M. **Isidore Fleischer**, présentée par M. Jacques Hadamard.

Cette Note fait suite à une Note précédente ([1]). Il est démontré qu'un corps localement borné minimal à commutateur borné a une topologie de valuation.

Dans cette Note un corps K sera toujours muni d'une topologie τ séparée,

---

([2]) *Voir* E. Hille, *Am. Math. Soc. Coll. Publ.*, 31, 1948, p. 485, Cor. I.

([3]) *Voir* K. Iséki, *Indag. Math.*, 15, 1953, p. 12-14.

([4]) *Voir* E. Artin, C. J. Nesbitt et R. M. Thrall, *University of Michigan Publ. in Math.*, p. 36 et suiv.

([1]) *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1320.

non-discrète, et compatible avec sa structure d'anneau. Cette topologie est dite *localement bornée* s'il existe un ensemble à la fois ouvert et borné : dans ces conditions chaque élément a un système fondamental de voisinages bornés.

Rappelons qu'un sous-ensemble P de K est un *presque-ordre* ([2]) si o, $\pm 1 \in P$, $PP \subset P$, $P+P \subset zP$, et chaque élément de K est quotient de deux éléments de P. Si pour chaque a il existe b tel que $aP \subset Pb$ et $Pa \subset bP$, alors P définit sur K une topologie localement bornée τ : à savoir, la topologie unique pour laquelle P est un voisinage borné. Chaque topologie localement bornée peut être introduite de cette façon ([1]).

Un presque-ordre invariant induit un préordre qui donne lieu à une *presque-valuation* de K sur un groupe filtrant Γ. (Nous laissons au lecteur le soin d'énoncer les axiomes convenables et d'établir la réciproque ainsi que les relations entre la topologie de K et l'ordre de Γ. Par ce moyen les théorèmes de cette Note et de la précédente peuvent être démontrés en établissant d'abord les théorèmes analogues pour les groupes ordonnés.) Cette notion généralise à la fois celle de valuation et celle de semi-valuation ([3]).

La topologie localement bornée τ' sera moins fine que τ si et seulement si $P \subset cP'$, c'est-à-dire, si P est borné pour τ' ou si P' est un voisinage pour τ. S'il n'existe pas de topologie localement bornée proprement moins fine que la topologie τ, celle-ci est appelée *minimale*.

THÉORÈME. — *Soit* K *un corps topologique localement borné et minimal tel que le groupe de commutateurs* C *de* K *soit un ensemble borné. Alors il existe une valuation sur* K, *à valeurs dans un groupe abélien, qui induit sur* K *sa topologie.*

Démonstration. — Soit P un presque-ordre définissant la topologie donnée et supposons d'abord qu'il existe un élément c tel que l'ensemble des puissances $\{c^n : n \geq 0\}$ soit non borné. Nous allons démontrer que l'ensemble $P^\star$ des éléments à puissances bornées est un presque-ordre invariant. En effet, si $a, b \in P^\star$, et si V est un voisinage de zéro tel que $\{a^n\}\{b^n\}CV \subset P$, alors $(ab)^n V \subset a^n b^n CV \subset P$ et $[z(a+b)]^n V \subset z^n(a^n + \ldots + b^n) CV \subset z^n(P + \ldots + P)(2^n \text{ fois}) \subset P$ d'où $ab \in P^\star$ et $z(a+b) \in P^\star$. Évidemment $P \subset P^\star$, et puisque τ est minimal, $P^\star$ est borné.

Soit x à puissances non bornées, $Z = \{z : P^\star + P^\star \subset zP^\star\}$, et P' le plus petit presque-ordre contenant x et $P^\star$ et satisfaisant à $P' + P' \subset ZP'$. Si $a \in K$, $P'a \subset CaP' \subset bP^\star P' \subset bP'$ et $aP' \subset P'b$ pour un b convenable. Or, P' ne peut pas définir une topologie car τ est minimal : $P' = K$. Donc $P^\star$ est un presque-ordre maximal, par conséquent ([2]), la presque-valuation associée à $P^\star$ est une valuation à valeurs réelles.

D'autre part, si chaque élément de K est à puissances bornées, le sous-anneau A engendré par P est encore borné ([1]) : la topologie est celle d'une semi-

([2]) H. DÜRBAUM, *Math. Z.*, 57, 1952-1953, p. 86-93.

([3]) D. ZELINSKY, *Bull. Amer. Math. Soc.*, 54, 1948, p. 1145-1150.

valuation. Nous pouvons supposer que C est contenu dans A, ce qui implique que chaque sur-anneau de A est invariant. En suivant les raisonnements de Krull ([4]) on démontre, comme dans le cas commutatif, que A est contenu dans un anneau de valuation. C. Q. F. D.

Remarque. — Comme dans la Note précédente, nous n'avons utilisé dans la première moitié de la démonstration que la condition moins forte : le groupe de commutateurs de chaque sous-groupe à deux générateurs borné.

On sait ([5]) qu'un corps du type V est toujours minimal; donc, le théorème ci-dessus donne une démonstration nouvelle du théorème de notre première Note (mais pas des extensions indiquées à la fin de cette Note). Pour les corps à commutateur borné, les trois conditions : topologie de valuation, topologie du type V, et topologie localement bornée sont donc toutes équivalentes.

On peut démontrer un théorème encore plus fort : si K est un corps topologique localement borné à commutateur borné, alors il existe une topologie de valuation moins fine que la topologie donnée. La démonstration se fait par les mêmes moyens : s'il y a un élément z tel que z^{-n} converge vers zéro (ou, ce qui revient au même, tel que $K = \bigcup z^n P$), alors chaque presque-ordre maximal par rapport à l'exclusion de z sera un presque-ordre maximal; sinon, il existe une semi-valuation moins fine que la topologie donnée.

En tenant compte d'un théorème classique sur les valuations ([6]), on arrive donc au suivant : si K est un corps commutatif contenant un presque-ordre P tel que le sous-groupe engendré par P est K, alors K est un sous-corps des nombres complexes.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur le théorème de Denjoy-Carleman-Ahlfors.* Note de M. **Ferran Sunyer i Balaguer**, présentée par M. Paul Montel.

Dans la Note ci-dessous on donne des compléments au théorème de Denjoy-Carleman-Ahlfors en tenant compte de la rapidité de convergence vers les valeurs asymptotiques. De plus, on donne une condition suffisante pour qu'une valeur asymptotique soit une valeur de défaut positif.

1. Soit $f(z)$ une fonction entière d'ordre fini ρ et d'ordre précisé $\rho(r)$, c'est-à-dire telle que

$$\overline{\lim_{r=\infty}} \frac{\log M(r, f))}{U(r)} = 1 \qquad [U(r) = r^{\rho(r)}],$$

et soit a une valeur asymptotique de $f(z)$. Si nous représentons par Δ l'ensemble des courbes continues $z = \varphi(t) (0 < t < \infty)$ telles que, lorsque $t \to \infty$, on ait

([4]) W. Krull, *J. reine U. Angew. Math.*, 167, 1932, p. 168.
([5]) L. Nachbin, *Bull. Amer. Math. Soc.*, 55, 1949, p. 1130.
([6]) A. Ostrowski, *Acta Math.*, 41, 1918, p. 284.

$\varphi(t) \to \infty$ et $f(\varphi(t)) \to a$, en modifiant légèrement une définition que nous avons donnée antérieurement ([1]) nous poserons

$$b = -\underset{\varphi \in \Delta}{\text{borne}} \varlimsup_{t=\infty} \frac{\log |f(\varphi(t)) - a|}{U(|\varphi(t)|)},$$

et nous dirons que a est une valeur asymptotique de type b.

Avec cette définition, en employant un théorème de Milloux dans sa forme la plus précise ([2]) et la méthode d'Ahlfors ([3]), on peut énoncer :

Théorème I. — *Si la fonction entière $f(z)$ d'ordre fini ρ et d'ordre précisé $\rho(r)$ a les valeurs asymptotiques $a_1, a_2, \ldots, a_n$ respectivement de types $b_1, b_2, \ldots, b_n$ et dont l'index de rotation (Drehungsindex) ([4]) est égal à λ, on a*

$$n(1+\lambda^2) + 2\sum_{k=1}^{n} \psi(b_k) \leq 2\rho,$$

où $\psi(b) > 0$ lorsque $b > 0$.

Notre méthode permet de démontrer que $b^2 = O(\psi(b))$ quand $b \to 0$; mais je crois probable que, par une autre méthode, on puisse démontrer $b = O(\psi(b))$ quand $b \to 0$.

Du théorème antérieur on déduit

Corollaire. — *Si $n = 2\rho$, on a $\lambda = 0$ et $b_k = 0$ $(k = 1, 2, 3, \ldots, n)$.*

2. En utilisant les méthodes de Macintyre ([5]) et de Grunsky ([6]) on peut apporter au théorème I les mêmes compléments que ces auteurs apportent à la forme classique du théorème de Denjoy-Carleman-Ahlfors. Par exemple, la méthode de Grunsky nous permet d'énoncer le

Théorème II. — *Mêmes hypothèses que dans le théorème I, si de plus nous posons $\varliminf_{t=\infty} |\arg \varphi(t)|/\log|\varphi(t)| = \mu$, nous aurons*

$$n(1+\mu^2) + 2\frac{\rho_1}{\rho}\sum_{k=1}^{n} \psi(b_k) \leq 2\rho_1, \qquad où \quad \rho_1 = \varliminf_{r=\infty} \frac{\log\log M(r, f)}{\log r}.$$

De ce théorème on tire le

Corollaire. — *Si $n = 2\rho_1$, on a $\mu = 0$ et $b_k = 0$ $(k = 1, 2, \ldots, n)$.*

3. R. Nevanlinna ([7]) écrit : « Bien qu'il soit vraisemblable que toute valeur de défaut positif soit une valeur asymptotique, la réciproque n'est pas vraie. »

([1]) *Collectanea Math.*, 2, 1948, p. 161-162.

([2]) *Eindeutige analytische Funktionen*, Berlin, 1936, p. 95-100.

([3]) *Acta Soc. Sc. Fennicæ* (2), 1, 1930, n° 9, p. 21-27.

([4]) On peut facilement démontrer que $\lambda = \varlimsup_{t=\infty} |\arg \varphi(t)|/\log|\varphi(t)|$ [et aussi $\mu = \varliminf_{t=\infty} |\arg \varphi(t)|/\log|\varphi(t)|$] a la même valeur pour toutes les courbes de Δ.

([5]) *J. London math. Soc.*, 10, 1935, p. 34-39.

([6]) *Math. Z.*, 42, 1937, p. 674-679.

([7]) Le théorème de Picard-Borel et la théorie des fonctions méromorphes, Paris, 1929, p. 95.

Et il ajoute presque immédiatement : « Pour qu'il en soit ainsi, il faut que la convergence ait lieu dans des domaines assez larges et qu'elle soit d'une intensité qui corresponde à la croissance de la fonction caractéristique $T(r)$. »

Néanmoins, en appliquant le théorème de Milloux antérieurement, cité on peut démontrer que lorsque l'intensité de convergence est suffisante, les domaines seront aussi assez larges; en particulier, on peut démontrer le

Théorème III. — *Toute valeur asymptotique de type positif d'une fonction entière d'ordre fini ρ et d'ordre précisé $\rho(r)$ est aussi une valeur de défaut positif.*

4. Du théorème I, ou même du théorème de Denjoy-Carleman-Ahlfors, on déduit immédiatement que l'index de rotation des valeurs asymptotiques est borné par $\sqrt{2\rho - 1}$.

De même, pour l'ordre infini, la croissance de $|\arg z|/\log|z|$, sur une courbe où la fonction tend vers une valeur finie, reste bornée par la croissance d'une fonction qui ne dépend que de celle de $M(r, f)$.

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Sur une équation fonctionnelle.* Note (*) de M. **Dragoslav S. Mitrinovitch**, transmise par M. Arnaud Denjoy.

1. Nous allons démontrer le théorème :

L'équation fonctionnelle

$$f^{(m)}(u)f(v) = f(u) + f^{(n)}(v), \tag{1}$$

où m et n désignent des nombres naturels et où $f^{(m)}(u) = d^m f/du^m$, $f^{(n)}(v) = d^n f/dv^n$, a la solution unique $f(u) \equiv 0$.

Ce résultat est aussi valable pour l'équation

$$f^{(m)}(u)f(v) = f(u) + f(v).$$

Toutes les solutions de l'équation

$$f(u)f(v) = f(u) + f^{(n)}(v)$$

sont : $f(u) \equiv 0$, $f(u) \equiv 1$.

Toutes les solutions de l'équation

$$f(u)f(v) = f(u) + f(v)$$

sont : $f(u) \equiv 0$, $f(u) \equiv 2$.

2. Considérons l'équation aux dérivées partielles

$$\frac{r}{X'^2} - \frac{t}{Y'^2} - \left(\frac{X''}{X'^3}p - \frac{Y''}{Y'^3}q\right) = \frac{1}{z}\left(\frac{p^2}{X'^2} - \frac{q^2}{Y'^2}\right), \tag{2}$$

$$p = \frac{\partial z}{\partial x}, \quad q = \frac{\partial z}{\partial y}, \quad r = \frac{\partial^2 z}{\partial x^2}, \quad t = \frac{\partial^2 z}{\partial y^2};$$

$$X = X(x) \not\equiv 0, \quad X' = \frac{dX}{dx}, \quad X'' = \frac{d^2X}{dx^2},$$

$$Y = Y(y) \not\equiv 0, \quad Y' = \frac{dY}{dy}, \quad Y'' = \frac{d^2Y}{dy^2}.$$

(*) Séance du 7 septembre 1953.

La solution générale de l'équation (2) est l'expression

$$z = f(X+Y)\, g(X-Y),$$

où f et g désignent des fonctions quelconques des arguments indiqués.

La solution générale de l'équation

$$(3) \qquad \frac{r}{X'^2} - \frac{t}{Y'^2} - \left(\frac{X''}{X'^3}p - \frac{Y''}{Y'^3}q\right) = 0$$

est

$$z = F(X+Y) + G(X-Y).$$

L'équation (2) généralise celle de Falk

$$r - t = \frac{p^2 - q^2}{z};$$

tandis que (3) généralise l'équation des cordes vibrantes.

3. La relation

$$\frac{p^2}{X'^2} - \frac{q^2}{Y'^2} = 0$$

détermine toutes les solutions communes aux équations (2) et (3), à savoir :

$$z = \Theta_1(X+Y) \qquad \text{et} \qquad z = \Theta_2(X-Y),$$

Θ_1 et Θ_2 étant des fonctions quelconques des arguments indiqués. Donc il faudra que

$$1^\circ \quad f(X+Y)\, g(X-Y) \equiv F(X+Y) + G(X-Y) \equiv \Theta_1(X+Y),$$

ou

$$2^\circ \quad f(X+Y)\, g(X-Y) \equiv F(X+Y) + G(X-Y) \equiv \Theta_2(X-Y),$$

ce qui conduit respectivement à

$$1^\circ \quad g(X-Y) \equiv \text{const.}, \qquad G(X-Y) \equiv \text{const.};$$

$$2^\circ \quad f(X-Y) \equiv \text{const.}, \qquad F(X+Y) \equiv \text{const.}.$$

On en tire, comme conséquence, le théorème énoncé plus haut.

En partant de ce résultat, on peut aussi résoudre des équations fonctionnelles beaucoup plus générales que (1).

4. Le même résultat s'obtient si l'on part des équations aux dérivées partielles

$$r - t = \frac{p^2 - q^2}{z}, \qquad r - t = 0.$$

Le théorème en question peut être démontré aussi par une voie, fort différente de celle suivie plus haut, mais le procédé indiqué nous semble intéressant.

TOPOLOGIE ALGÉBRIQUE. — *Sur une nouvelle démonstration de l'unicité de l'algèbre de cohomologie à supports compacts d'un espace localement compact.* Note de M. **István Fáry**, présentée par M. Jean Leray.

Soit H(X, A) l'algèbre de cohomologie à supports compacts de l'espace (²) X à coefficients dans A. Désignons par $kat(h)$, $h \in H(X, A)$ le plus petit entier m, tel qu'il existe m fermés $F_1, \ldots, F_m$ recouvrant X, et tels que h soit annulé par les homomorphismes naturels $H(X, A) \rightarrow H(F_i, A)$, pour $i = 1, \ldots, m$. Dans le cadre de la théorie de J. Leray cette fonction peut servir de paramètre d'induction dans la démonstration de l'unicité de H(X, A).

1. L'algèbre Ω des formes différentielles extérieures définies dans une variété X, munie de la dérivation extérieure d, et des supports $S(\omega)$ [$\omega \in \Omega$, $S(\omega) \subset X$] est un exemple de *R-couverture fine* (Ω, d, S) sur X au sens de J. Leray. De même, une construction d'algèbres de cochaînes d'Alexander munie de l'opérateur de cobord d, et des supports des cochaînes en est un autre [(¹), p. 28, 70]. Cette dernière construction prouve : *chaque espace possède des* A-*couvertures fines* (²). Rappelons légèrement modifiée la définition de M. Leray [(¹), p. 67] :

Définition 1. — *Soit* X *un espace* (²) *donné, et désignons par* A *un anneau commutatif ayant un élément unité. Soient donnés* : 1° *une* A-*algèbre* K ; 2° *une application linéaire* $d : K \rightarrow K$, *telle que* $d^2 = 0$; 3° *une loi associant à chaque* $a \in K$ *une partie compacte* $S(a)$ *de* X. *Nous disons que* $[K] = (K, d, S)$ *est une* A-*couverture fine sur* X, *dont* K *est l'algèbre*, d *la différentielle*, S *le support*, *si les axiomes suivants sont vérifiés, où* $a, b \in K$, *et* $\alpha, \beta \in A$:

(*A*). (1) *Le* A-*module additif de* K *est la somme directe des sous-modules* K^p, $p \geq 0$; $a \in K^p$ *est dit de degré* p; (2) $K^pK^q \subset K^{p+q}$; (3) $dK^p \subset K^{p+1}$; (4) *si* $a \in K^p$, $b \in K$, *on a* $d(ab) = (da)b + (-1)^p a(db)$.

(*S*). (1) $S(a) = \emptyset$ *équivaut* $a = 0$; $S(\alpha a + \beta b) \subset S(a) \cup S(b)$, *et si* $a \in K^p$, $b \in K^q, p \neq q$, $S(a + b) = S(a) \cup S(b)$; (2) $S(ab) \subset S(a) \cap S(b)$; (3) $S(da) \subset S(a)$.

(*U*). *Étant donné une partie compacte* C *de* X, *et un voisinage arbitraire* V *de* C, *il existe* $v \in K$, *tel que* $S(va - a) \subset (V - C)$, *et* $S(av - a) \subset (V - C)$, *pour chaque* $a \in K$.

(*P*). *Soit* x *un point arbitrairement donné de* X; *choisissons* v *tel que l'axiome* (*U*) *soit satisfait avec* $C = x$ *et* v. (1) *Si* $a \in K^0$, *et* $x \notin S(da)$, *il existe* $\alpha \in A$, *tel que* $x \notin S(a - \alpha v)$. (2) *Si* $a \in K^p$, $p \geq 1$, *et* $x \notin S(da)$, *il existe* $b \in K$, *tel que* $x \notin S(a - db)$.

Le noyau de d étant noté par Z(K), son image par B(K), on pose : $H(K) = Z(K)/B(K) = \Sigma H^p(K) = \Sigma(Z(K) \cap K^p)/(B(K) \cap K^p)$.

(¹) *J. Math. pures et appliquées*, 29, 1950, p. 1-139.

(²) Nous n'envisageons que des espaces localement compacts.

DÉFINITION 2. — *Soient* $[K_*] = (K_*, d_*, S_*]$ *et* $[K]$ *A-couvertures fines sur un même espace* X. $[K]$ *est dit extension de* $[K_*]$, *si* K_* *est muni d'un isomorphisme* i : $K_* \to K$, *tel que* $iK_*^p \subset K^p$, $id_* = di$, $S_* = Si$. *Si* $K_* \subset K$, $i(a) = a$, $[K_*]$ *est appelé sous-couverture fine de* $[K]$.

2. Si U est un ouvert de X, et $K_U = [a : a \in K, S(a) \subset U]$, alors $(K_U, d | K_U, S | K_U)$ est une couverture fine de U. Soit F un fermé de X, et posons $U = X - F$. *Notons également par* F *l'application naturelle* $K \to K/K_U$. $FK = K/K_U$ munie de la différentielle qu'induit d sur ce quotient, et des supports $S(Fa) = S(a) \cap F$ est une couverture fine de F. L'axiome (U) signifie que CK *possède une unité* Cv, où $S(v) \subset V$. Axiome (P) postule : $H(xK) = H^0(xK) \approx A$, quel que soit $x \in X$.

3. Dans ce numéro nous fixons un espace X, une A-couverture fine $[K]$ sur X, et une sous-couverture fine $[K_*]$ de $[K]$.

DÉFINITION 3. — *Étant donné* $c \in K$, $dc = 0$, *soit* $kat(c)$ *le plus petit entier* m, *tel qu'il existe un recouvrement de* X *par* m *fermés* $F_1, \ldots, F_m$, *et des* $a_i \in K$, *tels que* $F_i c = F_i da_i$, *pour* $i = 1, \ldots, m$.

On démontre facilement $kat(c) < \infty$ $(c \in K^p, p \geq 1)$; $kat(c) = 1$ équivaut $c = da$. De plus, étant donné c, $dc = 0$, $c \notin B(K)$, il existe deux ouverts V_1, V_2 recouvrant X, et tels que $kat(\overline{V}_i c) < kat(c)$, $i = 1, 2$.

PROPOSITION. — *Donnons-nous* $a \in K$, *tel que* $da \in K_*$. *Supposons qu'il existe deux ouverts* V_1, V_2 *recouvrant* X, *et des éléments* $b_1, b_2, f \in K$, $e_1^*, e_2^*, g^* \in K_*$, *tels que* $\overline{V}_i(a + db_i) = \overline{V}_i e_i^*$, $i = 1, 2$, *et si* $W = V_1 \cap V_2$, $\overline{W}(b_1 - b_2 + df) = \overline{W} g^*$. *Dans ces conditions il existe* $b \in K$, *tel que* $a + db$ *appartient à* K_*.

Soit C un compact contenant les supports des éléments de K_*, K figurant dans l'énoncé. Selon l'axiome (U) l'unité de CK_* peut être écrite dans la forme $Cv^* = Cv_1^* + Cv_2^*$ $(v^*, v_1^*, v_2^* \in K_*)$, où $S(Cv_i^*) \subset C \cap V_i$, $i = 1, 2$. Posons : $b = v_1^* b_1 + v_2^* b_2 + v_1^*(df)$. On calcule directement :

$$a + db = v_1^* e_1^* + v_2^* e_2^* + (dv_1^*) g^*,$$

et cela prouve la proposition.

LEMME. — *Si* $a \in K$, $da \in K_*$, *il existe* $b \in K$, *tel que* $(a + db) \in K_*$.

On peut supposer $a \in K^n$, et le lemme valable pour les $a \in K^p$, $p < n$. Si $kat(da)$ évalué dans K_* est 1, on peut supposer $da = 0$, et utiliser la proposition dans une induction relative à $kat(a)$. Cela étant, $kat(da)$ calculé dans K_* sert de paramètre d'induction. On utilise de nouveau la proposition.

THÉORÈME. — *L'inclusion* $K_* \subset K$ *induit un isomorphisme de* $H(K_*)$ *sur* $H(K)$.

4. *Soient* $[K_1]$, $[K_2]$ *A-couvertures fines sur le même espace* X. *Il existe une couverture fine* $[K]$ *sur* X *extension à la fois de* $[K_1]$ *et de* $[K_2]$. L'une de ces extensions est l'intersection $[K] = [K_1 \circ K_2]$ au sens de (1), p. 50. En utilisant des propriétés algébriques de cette dernière, M. Leray a établi, entre autres, l'unicité de l'algèbre de cohomologie d'un espace relatif à un faisceau [(1), p. 75)]. En utilisant l'existence de $[K]$ seulement, et le théorème du numéro précédent, nous obtenons le cas particulier suivant du résultat cité de M. Leray :

PROPOSITION. — *Étant donné deux* A-*couvertures fines* $[K_1]$, $[K_2]$ *sur l'espace* X, *il existe un isomorphisme* i_{21} : $H(K_1) \to H(K_2)$ *de* $H(K_1)$ *sur* $H(K_2)$. *Il est défini comme produit des isomorphismes* $H(K_1) \to H(K) \leftarrow H(K_2)$, *où* [K] *est une extension commune de* $[K_1]$, $[K_2]$, *et les flèches désignent l'isomorphisme du théorème.* i_{21} *est un isomorphisme naturel, car il ne dépend pas du choix de l'extension* [K].

Cette proposition contient comme cas particuliers : 1° le théorème classique relatif à l'unicité de l'algèbre de cohomologie d'un espace compact; 2° une partie des théorèmes de M. de Rham. *Il permet de définir suivant J. Leray l'algèbre de cohomologie* H(X, A) *en choisissant une* A-*couverture fine* [K] *sur* X, *et en posant* $H(X, A) = H(K)$.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *A propos des théories unitaires du champ.* Note (*) de M. **WILLY SCHERRER**, présentée par M. Louis de Broglie.

Divers phénomènes physiques, la polarisation de la lumière, la formation des cristaux, le spin, semblent montrer que l'espace-temps comporte l'existence de directions singulières.

Ce fait trouve son expression mathématique dans les matrices (γ_i) de Dirac.

L'origine des matrices de Dirac se révèle de la façon la plus naturelle lorsqu'on envisage la fonction de Lagrange d'un corpuscule chargé :

$$L \equiv \sqrt{G_{ik}\dot{x}_i\dot{x}_k} + \frac{e}{mc}\varphi_k\dot{x}_k. \tag{1}$$

Dirac considère la fonction métrique fondamentale comme primaire et conduit à l'expression de la racine

$$\sqrt{G_{ik}\dot{x}_i\dot{x}_k} = \gamma_k\dot{x}_k \tag{2}$$

à l'aide des matrices (γ_i).

Or, la *forme différentielle linéaire*

$$\dot{\sigma} = \varphi_k\dot{x}_k \tag{3}$$

est plus simple que la forme quadratique $G_{ik}\dot{x}_i\dot{x}_k$.

Ce sont ces remarques qui m'ont amené à penser qu'il pourrait être naturel et efficace de fonder une théorie unitaire du champ sur des formes différentielles linéaires. D'où la tâche d'édifier une *géométrie différentielle linéaire*.

Pour construire une géométrie différentielle linéaire dans une multiplicité à n dimensions, il faut partir de n formes différentielles linéaires invariantes

$$\psi_i \equiv \psi_{i,k}\dot{x}_k \qquad (i = 1, \ldots, n) \tag{4}$$

le déterminant ψ n'étant pas nul.

(*) Séance du 7 septembre 1953.

Par définition, on tire de (4) *n vecteurs covariants*

(5) $$(\psi_{i,1};\ \ldots;\ \psi_{i,n}) \qquad (i=1,\ \ldots,\ n).$$

Il existe donc encore *n vecteurs contravariants*

(6) $$(\psi^{i,1};\ \ldots;\ \psi^{i,n}) \qquad (i=1,\ \ldots,\ n)$$

que l'on peut calculer tant par les relations de ligne que par celles de colonne :

(7 *a*, *b*) $$\psi^{i,\lambda}\psi_{k,\lambda}=\delta^{i}_{k,} \text{ resp. } \psi^{\lambda,i}\psi_{\lambda,k}=\delta^{,i}_{,k}.$$

On montre par les méthodes de la géométrie de Riemann qu'il existe une analyse tensorielle complète par rapport au groupe de toutes les transformations des coordonnées (Groupe de coordonnées).

Or, puisqu'en même temps que les formes (4), chaque combinaison linéaire $C_\lambda\psi_\lambda$ ($C_\lambda=$ const.) est une forme différentielle linéaire invariante, le groupe de coordonnées est relié au groupe de toutes les transformations affines des formes (Groupe de formes).

Les indices du groupe de formes sont à gauche, celles du groupe de coordonnées sont à droite de la virgule. Les formules suivantes sont à la base du changement de variance des indices :

(8) $$\begin{cases} T^{i,}=\psi^{i,\lambda}T_{,\lambda}; & T_{,i}=\psi_{\lambda,i}T^{\lambda,}, \\ T_{i,}=\psi_{i,\lambda}T^{,\lambda}; & T^{,i}=\psi^{\lambda,i}T_{\lambda,}, \end{cases}$$

On trouve pour tenseurs de courbure

(9) $$R^{,i}_{,klm};\quad R_{,ik};\quad R^{ik,}$$

et, à l'aide des « tenseurs d'intensité de champ »

(10) $$F_{i,kl}\equiv\frac{1}{2}\left(\frac{\partial\psi_{i,l}}{\partial x_k}-\frac{\partial\psi_{k,l}}{\partial x_i}\right)$$

pour tenseurs du champ

(11) $$F^{,i}_{,kl};\quad F_{,i};\quad F^{i,}\quad \ldots$$

Le problème se pose alors de former une fonction d'action convenable. Si l'on prend pour modèle la fonction classique, la construction suivante semble s'imposer

(12) $$W\equiv a_{ik}R^{ik,}+b_{ik}F^{i,}F^{k,},$$

les a_{ik} et b_{ik} étant des constantes.

Soit enfin $\|c^{ik}\|$ une matrice symétrique à éléments constants; il suit alors de (4) que

(13) $$Q\equiv c^{ik}\psi_i\psi_k$$

est une forme différentielle quadratique invariante. Il sera donc particulièrement intéressant d'examiner si l'une ou l'autre des formes (13) doit être choisie pour une fonction d'action (12).

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Théorie des réactions photonucléaires.* Note (*)
de MM. **Claude Mercier** et **André Herpin**, présentée par M. Frédéric Joliot.

On explique, en introduisant la formation du noyau composé par un potentiel complexe, à la fois la forme et l'ordre de grandeur de la section efficace totale des réactions photonucléaires, ainsi que sa variation avec le nombre atomique, sans introduire de paramètres arbitraires.

Le caractère essentiel des réactions photonucléaires est l'existence d'un maximum de la section efficace situé environ 8 MeV au-dessus du seuil de la réaction. On peut penser que cette « bosse » est une propriété caractéristique de la matière nucléaire. On sait en effet que, pour des énergies d'excitation de l'ordre de 30 MeV, le modèle optique de Serber explique les effets de diffusion avec peu d'absorption (c'est-à-dire une probabilité faible de formation du noyau composé); au contraire, Weisskopf (1) a montré récemment que l'on retrouvait bien les sections efficaces des neutrons aux basses énergies avec la même hypothèse qu'aux énergies élevées. Il y a tout lieu de penser qu'entre ces deux domaines, la capture du nucléon avec formation du noyau composé est prédominante (noyau noir). La « bosse » observée traduirait ce maximum de la probabilité de formation du noyau composé.

Moyennant cette hypothèse sur la matière nucléaire, nous supposerons que l'excitation se fait de la manière suivante : toute l'énergie du photon incident se porte sur un seul nucléon; ce nucléon a alors deux possibilités, ou bien sortir du noyau (émission directe), ou bien former le noyau composé, lequel se désexcitera en éjectant des particules diverses. De même que dans le cas de la diffusion, nous traiterons la fonction d'onde du nucléon excité qui n'a pas subi d'interactions avec le reste du noyau au moyen d'un potentiel complexe qui traduit l'« absorption » de ce nucléon équivalente à la formation du noyau composé. Dans la logique de cette méthode, la différence entre la fonction d'onde vraie et cette fonction d'onde, c'est-à-dire la fonction d'onde représentant le nucléon ayant interagi avec le reste du noyau ne donne pas de contribution à la section efficace.

Nous avons fait le calcul dans le cas d'un puits carré de potentiel. La formule finale de la section *totale*, se simplifie beaucoup si l'on suppose que la partie imaginaire du potentiel est grande; ce qui est justifié au voisinage du maximum, le terme prépondérant en est alors indépendant. En effectuant la moyenne d'une manière raisonnable pour les contributions des différents nucléons, on obtient

$$\sigma_t = \frac{3\pi R}{137}\,\frac{E_0}{W}\,\frac{\sqrt{\hbar\omega - E_0}}{\hbar\omega}\,A\left\{ \mathrm{tg}^2\alpha\, A^{\frac{1}{3}} + \mathrm{cotg}^2\alpha\, A^{\frac{1}{3}} + \frac{8MR^2}{\hbar^2}\,\frac{W - E_0}{\hbar^2\omega^2} \right\} 10^{-13}\ \mathrm{mb},$$

(*) Séance du 15 juillet 1953.

(1) H. Feshbach, C. E. Porter, V. F. Weisskopf, *Phys. Rev.*, 90, 1953, p. 166.

W, profondeur du puits de potentiel; $\hbar\omega$, énergie du photon incident; E_0, énergie moyenne de liaison des nucléons (E_0 est égale au seuil, de l'ordre de 8 MeV); R, rayon nucléaire $= \beta A^{1/3}$; A, nombre atomique; $\alpha = (2M/\hbar^2)^{1/2}\beta\sqrt{W - E_0}$ (les énergies sont mesurées en MeV).

On déduit de cette formule :

a. La section efficace totale présente, en fonction de $\hbar\omega$, un maximum pour une valeur de $\hbar\omega$ égale sensiblement à $2E_0$, c'est-à-dire environ 8 MeV au-dessus du seuil, en accord avec l'expérience. La courbe de la section efficace, au delà du maximum décroît plus rapidement que ne le montre la formule ci-dessus, car la partie imaginaire du potentiel tombe à des valeurs basses (*fig.* 1).

b. La section efficace maximum varie, en fonction du numéro atomique suivant la formule

$$\sigma_M = CA^{\frac{4}{3}}\left\{\operatorname{tg}^2\alpha A^{\frac{1}{3}} + \operatorname{cotg}^2\alpha A^{\frac{1}{3}} + \gamma A^{-\frac{2}{3}}\right\}.$$

Le troisième terme de la parenthèse étant petit. On doit donc s'attendre à ce que $y = \sigma/CA^{4/3} - \gamma/A^{2/3}$ présente, en fonction de A des maxima accentués mais reste constant en moyenne. Un calcul de α montre que ces maxima ont lieu pour A = 30, 69, 119 et 200.

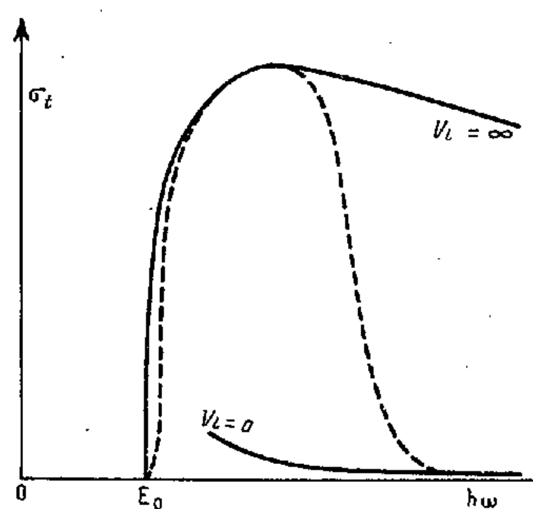


Fig. 1.

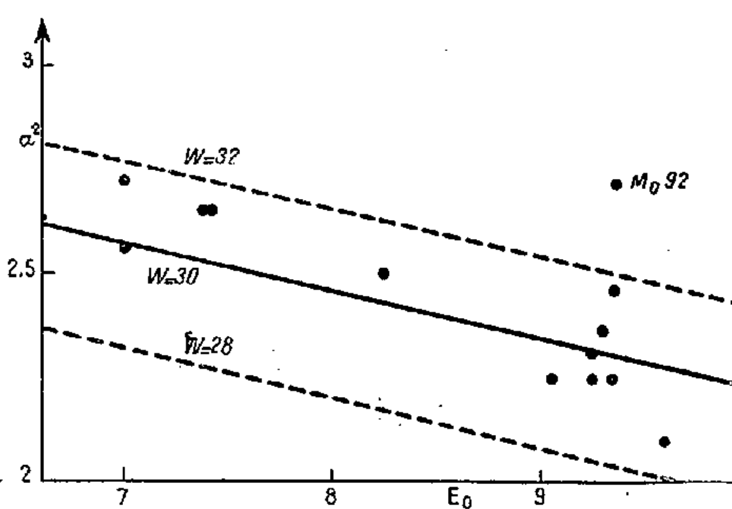


Fig. 2.

Les noyaux ayant les nombres atomiques voisins de ces valeurs ont effectivement une section efficace plus grande. Comme vérification de la théorie, nous avons calculé y à partir des valeurs expérimentales, ce qui nous permet de déterminer $\alpha A^{1/3}$ et α. On voit que α reste grossièrement constant, avec une légère tendance à croître, ce qui s'explique par la décroissance de E_0 (décroissance de l'énergie de liaison). La figure 2 montre que α varie linéairement avec E_0, que nous avons prise égale à la moitié de l'énergie maximum, la meilleure droite correspondant à $\beta = 1{,}5$ et W = 30 les écarts peuvent s'expliquer par des fluctuations de β qui, en moyenne est constant. Notons à ce propos que le seul point aberrant est ^{92}Mo, noyau magique dont le rayon est plus petit ($\beta = 1{,}3$ replace le point sur la courbe).

	A.	σ_t.	y.	$\alpha A^{\frac{1}{3}}$.	α.
Al.....	27	28	6,99	4,35	1,45
–	30				
Fe.....	54	79	8,07	5,94	1,57
Ni.....	58	66	6,04	5,89	1,52
Cu.....	63	112	9,45	5,97	1,50
Zn.....	64	136	11,7	6,00	1,50
Cu	65	164	13,4	6,02	1,50
–	69				
Br.....	81	142	8,56	6,66	1,54

	A.	σ_t.	y.	$A^{\frac{1}{3}}$.	α.
Mo....	92	184	9,41	7,47	1,65
Ag	109	320	13,1	7,58	1,58
–	119				
Sb	121	685	24,76	8,05	1,63
Sb	123	362	12,68	8,13	1,63
Ta	181	350	7,28	9,07	1,60
–	200				
Bi.....	209	450	7,76	9,77	1,65

SPECTROSCOPIE. — *Absorption de la vapeur d'eau dans l'ultraviolet extrême.* Note (*) de Mlle **Nicole Astoin**, Mme **Andrée Johannin-Gilles** et M. **Boris Vodar**, présentée par M. Eugène Darmois.

A la suite d'une étude de l'absorption de la vapeur d'eau dans l'ultraviolet de Schumann ([1]), nous nous sommes intéressés au prolongement du spectre dans l'ultraviolet plus lointain, car celui-ci, qui est mal connu jusqu'à environ 500 Å, ne l'est pas du tout en-dessous de cette longueur d'onde. En effet, dans l'ultraviolet de Lyman, le spectre de la vapeur d'eau a été étudié qualitativement par différents auteurs : Price et Hopfield ([2]) jusqu'à environ 900 Å et Henning et Rathenau ([3]) jusqu'à 600 ou 500 Å. Aucune mesure photométrique n'a été faite au-dessous de 1050 Å, longueur d'onde limite des expériences de Watanabe et Murray Zelikoff ([4]). Nous avons entrepris une étude photométrique de la région inexplorée 200-500 Å, mais nous ne donnerons qu'un profil de la courbe d'absorption et non des valeurs absolues des coefficients d'extinction, parce que, faute d'un manomètre absolu, la détermination de la pression de la vapeur d'eau a été jusqu'ici très peu précise.

Nos mesures ont éte faites sur un spectrographe à réseau tangent ([5]). La méthode d'étalonnage et la stabilité de la source ont été précédemment décrites ([6]). La vapeur d'eau était introduite directement à débit constant dans le spectrographe, à partir d'un récipient d'eau bidistillée maintenu à une température fixe. L'ordre de grandeur des pressions de vapeur dans le spectrographe était repéré au moyen d'une jauge de Penning étalonnée à l'aide des

(*) Séance du 7 septembre 1953.

([1]) A. Johannin-Gilles, *Comptes rendus*, **236**, 1953, p. 676.

([2]) W. C. Price, *J. Chem. Phys.*, **4**, 1936, p. 146; J. Hopfield, *J. Phys. Rev.*, **77**, 1950, p. 560.

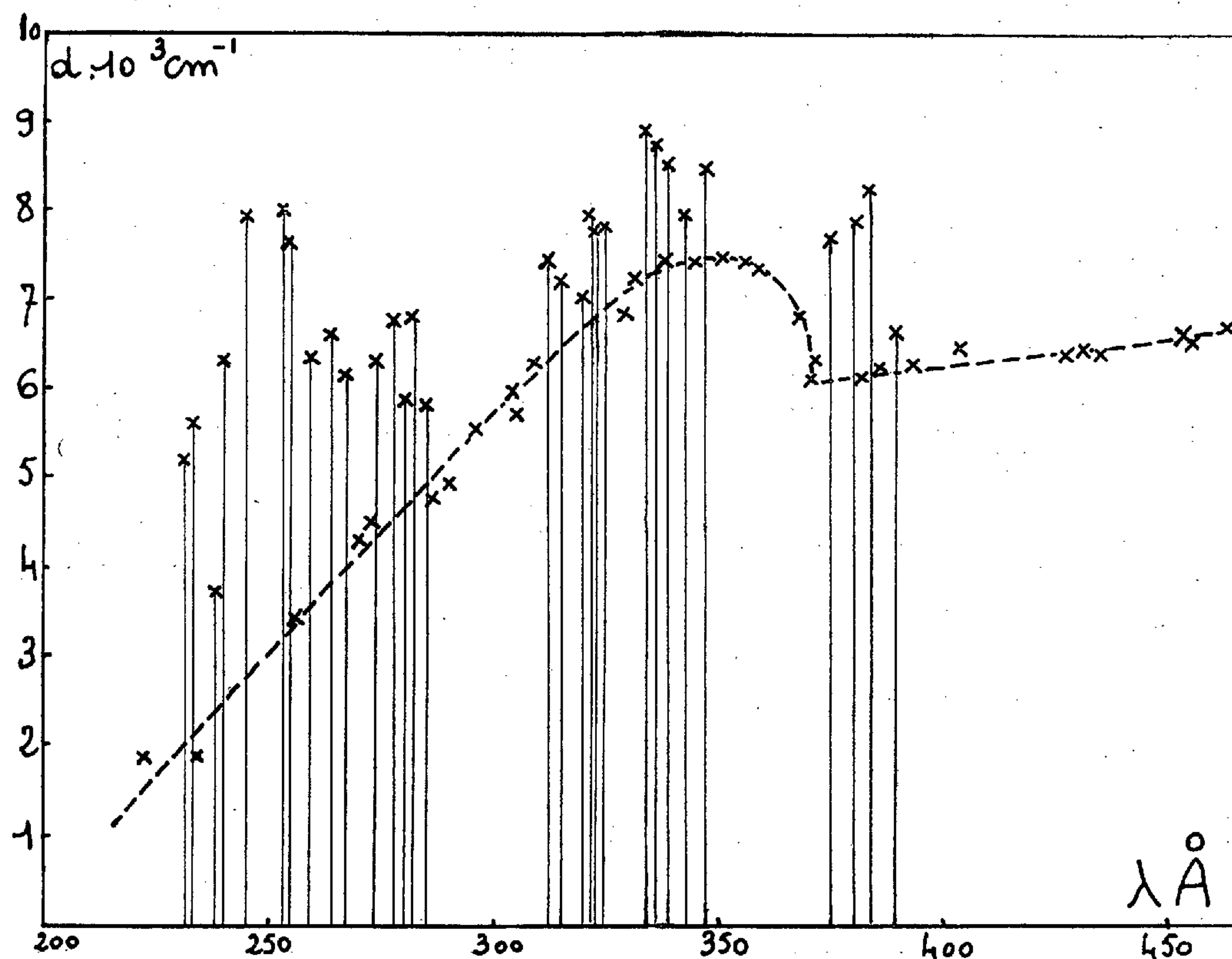
([3]) Henning, *Ann. Phys.*, 13, 1932, p. 599; G. Rathenau, *Z. Phys.*, **87**, 1934, p. 32.

([4]) *J. Opt. Soc. Amer.*, **43**, 1953, p. 329.

([5]) N. Astoin, *J. Phys. Rad.*, 12, 1951, p. 695.

([6]) N. Astoin et B. Vodar, *J. Phys. Rad.* (en cours d'impression).

tensions de vapeur dans une enceinte renfermant un volume d'eau liquide à des températures déterminées. Les pressions utilisées étaient de l'ordre de 10^{-2} mm Hg. Le chemin optique entre 200 et 500 Å varie de 50 à 80 cm. Un pompage auxiliaire permettait de maintenir un vide suffisant dans la chambre à étincelle en communication par la fente avec le spectrographe rempli de vapeur d'eau. Les spectres d'émission utilisés ont été successivement ceux du fer, du nickel et de l'uranium.



La figure indique un profil de la courbe d'absorption, c'est-à-dire la valeur en cm^{-1} du coefficient $d=(1/l)\log_{10}(I_0/I)$, l étant la longueur du chemin optique en centimètres, I_0 et I les intensités incidente et transmise, à la température ordinaire, pour une pression de 10^{-2} mm de mercure environ. On observe deux régions d'absorption intense (droites verticales) correspondant probablement à des bandes diffuses l'une vers 340 Å, l'autre vers 260 Å ; grâce au grand nombre de raies d'émission de notre spectre de référence (uranium), il serait possible de préciser la forme de ces bandes par une analyse plus détaillée des clichés. Les points d'absorption plus faibles se groupent sur une courbe représentée en pointillé correspondant à une absorption continue présentant une discontinuité due à l'accroissement de la probabilité de photoionisation au passage par un potentiel d'ionisation qui serait de 33,5 eV.

Les auteurs précédents ont constaté un assez bon accord entre les seuils des fonds continus observés : 12,56 eV (Price), 16,7 et 17,8 eV (Rathenau) et les potentiels d'ionisation calculés par Mülliken (7) : 12,7, 17 et 18 eV. La discontinuité que nous observons correspond sans doute au quatrième potentiel d'ionisation calculé par Mülliken : 32 eV, c'est-à-dire à l'ionisation d'un électron ne participant pas à la liaison dans l'atome d'oxygène. Notons également que cette discontinuité coïncide bien avec le potentiel (33,5 eV) auquel Smyth et Mueller (8) voient apparaître des ions H_2^+ au cours de leurs expériences d'ionisation par impact d'électron, apparition qui serait due au processus $H_2O \to H_2^+ + O^+$ qui, d'après le calcul correspondrait à une énergie de 33,9 eV.

PHYSIQUE CORPUSCULAIRE. — *Effet de rotations aléatoires des aimants sur les bandes de résonance du cosmotron à forte convergence.* Note de M. **Joseph Seiden**, présentée par M. Louis de Broglie.

On montre que l'effet de rotations aléatoires α_i des aimants du cosmotron est du deuxième ordre en α_i et que l'élargissement des bandes de résonance qui en résulte est minime.

Sturrock a fait remarquer récemment que de petites rotations α_i (twists) des aimants du cosmotron à forte convergence autour de leur position idéale devaient entraîner un couplage entre les oscillations betatroniques radiales Y et verticales Z jusqu'ici considérées séparément. Le mouvement des particules, à l'approximation adiabatique, pourra être représenté par

$$(1)\qquad \begin{pmatrix} Y \\ P_Y \\ Z \\ P_Z \end{pmatrix} = (M) \begin{pmatrix} Y \\ P_Y \\ Z \\ P_Z \end{pmatrix}_0$$

en fonction des conditions initiales Y_0, P_{Y0}, Z_0, P_{Z0}, P_Y et P_Z étant les quantités de mouvement relatives à Y et Z, et (M) une matrice carrée à 16 éléments, dont l'équation caractéristique, d'après Sturrock, est de la forme

$$(2)\qquad t^4 - at^3 + bt^2 - at + 1 = 0.$$

La stabilité des oscillations exige que $|t| = 1$ lorsque (M) désigne la matrice relative à une révolution des particules.

Laissant de côté la question de savoir si les twists donnent effectivement naissance à des résonances, nous analysons ici l'effet de ces twists sur la phase des particules.

(7) *J. Chem. Phys.*, 3, 1935, p. 506.
(8) *Phys. Rev.*, 18, 1933, p. 116.

1. Pour fixer les idées, supposons l'aimant circulaire du cosmotron formé alternativement de secteurs F et D, les matrices de passage « découplées » correspondantes étant (F) et (D). Si toutes les rotations α_i étaient nulles, on aurait pour une révolution

$$(M)=(FD)^{\frac{N}{2}}=\begin{pmatrix} A & B & 0 & 0 \\ C & D & 0 & 0 \\ 0 & 0 & E & F \\ 0 & 0 & G & H \end{pmatrix} \quad (N=\text{nombre de secteurs magnétiques}).$$

On voit facilement que si le premier secteur F est tourné d'un angle α_1, il faudra remplacer ce premier (F) dans l'expression de (M) par $(S_{\alpha_1} F S_{\alpha_1}^{-1})$ où S_{α_1} désigne la matrice de rotation :

$$S_{\alpha_1}=\begin{pmatrix} \cos\alpha_1 & 0 & -\sin\alpha_1 & 0 \\ 0 & \cos\alpha_1 & 0 & -\sin\alpha_1 \\ \sin\alpha_1 & 0 & \cos\alpha_1 & 0 \\ 0 & \sin\alpha_1 & 0 & \cos\alpha_1 \end{pmatrix}.$$

Dans le cas général où le $i^{\text{ème}}$ secteur est tourné de α_i, il viendra pour (M) :

$$(M)=(S_{\alpha_1} F S_{\alpha_1}^{-1})(S_{\alpha_2} D S_{\alpha_2}^{-1})\ldots(S_{\alpha_N} D S_{\alpha_N}^{-1}).$$

L'équation caractéristique de (M), sous forme de déterminant, s'écrit :

$$(3)\quad \begin{vmatrix} A+c_{11}(\alpha_1,\ldots,\alpha_N)-t & B+c_{12}(\alpha_1,\ldots,\alpha_N) & d_{13}(\alpha_1,\ldots,\alpha_N) & d_{14}(\alpha_1,\ldots,\alpha_N) \\ C+c_{21}(\alpha_1,\ldots,\alpha_N) & D+c_{22}(\alpha_1,\ldots,\alpha_N)-t & d_{23}(\alpha_1,\ldots,\alpha_N) & d_{24}(\alpha_1,\ldots,\alpha_N) \\ d_{31}(\alpha_1,\ldots,\alpha_N) & d_{32}(\alpha_1,\ldots,\alpha_N) & E+c_{33}(\alpha_1,\ldots,\alpha_N)-t & F+c_{34}(\alpha_1,\ldots,\alpha_N) \\ d_{41}(\alpha_1,\ldots,\alpha_N) & d_{42}(\alpha_1,\ldots,\alpha_N) & G+c_{43}(\alpha_1,\ldots,\alpha_N) & H+c_{44}(\alpha_1,\ldots,\alpha_N)-t \end{vmatrix}=0.$$

et l'on trouve que les c_{kl} et d_{kl} sont des infiniment petits ne contenant respectivement que des puissances paires et impaires des infiniment petits principaux $\alpha_1, \ldots, \alpha_N$.

L'équation (2) étant maintenant supposée relative à la matrice $(FD)^{N/2}$, on trouve en développant le déterminant (3)

$$(4)\qquad t^4-(a+\delta a)t^3+(b+\delta b)t^2-(a+\delta a)t+1=0$$

avec

$$\delta a=\frac{1}{2}\sum\frac{\partial^2 a}{\partial\alpha_i\,\partial\alpha_j}\alpha_i\alpha_j+\frac{1}{24}\sum\frac{\partial^4 a}{\partial\alpha_i\,\partial\alpha_j\,\partial\alpha_k\,\partial\alpha_l}\alpha_i\alpha_j\alpha_k\alpha_l+\ldots,$$

$$\delta b=\frac{1}{2}\sum\frac{\partial^2 b}{\partial\alpha_i\,\partial\alpha_j}\alpha_i\alpha_j+\frac{1}{24}\sum\frac{\partial^4 b}{\partial\alpha_i\,\partial\alpha_j\,\partial\alpha_k\,\partial\alpha_l}\alpha_i\alpha_j\alpha_k\alpha_l+\ldots.$$

Ainsi, les coefficients de l'équation caractéristique (2) ne sont affectés qu'au deuxième ordre par les rotations α_i, et il en résulte qu'en général, la phase des particules accélérées n'est modifiée qu'au deuxième ordre, tandis qu'elle l'était au premier ordre par les inhomogénéités magnétiques azimutales $\delta n_i/n$. Nous dirons que le « twist » est un effet du deuxième ordre.

2. Plaçons-nous maintenant en un point P où les racines de l'équation découplée (2) sont $e^{\pm i\varphi}$, 1, 1. L'équation (4) aura par continuité les racines $e^{\pm i(\varphi+\delta\varphi)}$, $e^{\pm\lambda}$ et l'on trouve que

$$\lambda = \frac{\sqrt{2\,\delta a - \delta b}}{2\sin\frac{\varphi}{2}} \qquad (0 < \varphi < 2\pi).$$

Il n'y aura résonance due aux twist qu'au cas où $2\delta a - \delta b$ peut être positif, et il semble en ce cas que l'élargissement (provoqué par les twists) des bandes de résonance dues aux inhomogénéités magnétiques azimutales soit du premier ordre. Heureusement, on peut montrer qu'au point P, $2\delta a - \delta b$ ne contient que des termes du quatrième ordre en $\alpha_1, \ldots, \alpha_N$ et λ ne sera donc que du deuxième ordre.

Si l'on prend pour $\sqrt{\overline{\alpha^2}}$ la valeur 0,005 rad, on calcule que l'on peut raisonnablement négliger l'élargissement (provoqué par les twists) des bandes de résonance dues aux inhomogénéités magnétiques azimutales, la largeur de celles-ci étant du premier ordre en $\sqrt{\overline{(\delta n/n)^2}}$.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Absorption de l'eau par les solutions de polissage électrolytique.* Note (*) de MM. **Philippe Brouillet** et **Israël Epelboin**, transmise par M. Eugène Darmois.

On décrit quelques expériences montrant que certaines solutions de polissage électrolytique absorbent l'eau de l'atmosphère. Les résultats permettent d'expliquer l'évolution de ces bains et les anomalies apparentes de leur teneur en eau.

On sait que la composition optimum des bains acéto-perchloriques varie au cours du polissage électrolytique et que pour conserver leurs qualités initiales, il est nécessaire d'ajouter une quantité d'anhydride acétique pratiquement proportionnelle à celle de métal dissous pendant l'opération. Comme à cette concentration optimum, il existe un rapport bien déterminé entre la quantité d'eau libre et celle de solvant ([1]), il semblerait donc que l'addition d'anhydride acétique serve à maintenir ce rapport en compensant un enrichissement en eau qui se produirait au cours du polissage. Ceci nous a amenés a penser que la solution absorbait l'eau de l'atmosphère et pour vérifier cette hypothèse, nous avons effectué quelques expériences dont nous donnons un aperçu ci-dessous.

Une première série de mesures consiste à vérifier le degré hygrométrique de l'atmosphère d'une enceinte fermée dans laquelle on place les solutions à étudier. On mesure la température de rosée θ à l'aide d'un hygromètre Philips

(*) Séance du 7 septembre 1953.

([1]) *Colloque d'électrolyse*, C. N. R. S., Paris, 1952.

à chlorure de lithium et l'on trouve que θ, qui reste constant si l'enceinte est vide, décroît proportionnellement au temps en présence des diverses solutions (*voir* le tableau ci-dessous).

Solution.	$\Delta\theta$ (°C/mn).	Solution.	$\Delta\theta$ (°C/mn).
Acide sulfurique 66°B.........	—0,18	Anhydride acétique + 21 % ClO_4H $d=1,61$............	—0,17
» perchlorique $d=1,61$...	—0,17	Alcool éthylique à 98° + $(ClO_4)_2Mg$ 200 g/l........	—0,06
» acétique pur...........	—0,08	Alcool éthylique à 95°.........	0,00
Anhydride acétique pur.......	—0,12		

Ces résultats montrent donc que, déjà sans électrolyse, l'eau atmosphérique est absorbée par la plupart des solutions usuelles de polissage électrolytique. Si maintenant on répète ces mesures au cours d'une opération de polissage, on constate une absorption plus importante. Certains bains, cependant, tels que le mélange alcool à 95°-perchlorate de magnésium absorbent très peu d'eau et ceci peut expliquer pourquoi ils vieillissent beaucoup moins rapidement que les autres.

La méthode conductimétrique permet également d'étudier l'absorption de l'eau de l'atmosphère. On sait en effet que la résistance électrique du mélange anhydride acétique-eau passe par un maximum lorsque la teneur en eau est suffisante pour que l'anhydride soit intégralement transformé en acide, c'est-à-dire pour 1 mol-g d'eau par molécule-gramme d'anhydride. Or, si une solution plus concentrée est laissée à l'air, on constate que sa résistance diminue en fonction du temps; par contre, celle d'une solution moins concentrée augmente, passe par un maximum, puis diminue. Ceci laisse présumer que dans les deux cas, cette variation de résistance est due à une dilution par absorption de l'eau atmosphérique. Des bains anhydride acétique pur-acide perchlorique ($d=1,61$) donnent des résultats similaires, la résistance maximum correspondant à 24 % de solution perchlorique, soit 1 mol-g d'eau par molécule gramme d'anhydride acétique. Lorsqu'on les place dans une enceinte à atmosphère desséchée, leur résistance ne varie pas avec le temps.

Si maintenant l'on étudie des mélanges d'anhydride acétique et de solutions de perchlorates, on constate que la concentration x (exprimée en molécules grammes d'eau par molécule gramme d'anhydride acétique) correspondant au maximum de résistance est, cette fois inférieure à 1 : 0,79 pour (ClO_4Na, 0,82 pour $(ClO_4)_2Ni$ et $(ClO_4)_2Mg$, 0,87 pour ClO_4NH_4, et 0,95 pour $(ClO_4)_2Pb$. Nous expliquons cette différence de comportement par la durée du temps de préparation : alors que l'acide perchlorique se mélange pratiquement de façon instantanée à l'anhydride acétique, les mélanges comprenant des perchlorates ne sont suffisamment homogènes qu'après plusieurs heures et la diminution de la concentration x peut donc s'expliquer par l'absorption préalable de l'eau

atmosphérique. L'hydratation des cations n'est cependant pas complètement masquée puisque x augmente avec leur degré d'hydratation.

Pour savoir si ces résultats étaient encore valables au cours du polissage électrolytique, nous avons poli dans une enceinte fermée et avons étudié la résistance de l'électrolyte en fonction de la quantité de métal dissous, en atmosphère sèche, puis humide. On a constaté que dans les deux cas la conductibilité passe par un maximun, mais, en atmosphère sèche, ce maximum se produit pour une très faible quantité p de métal dissous; ainsi, le polissage du nickel dans un bain contenant 21 % d'acide perchlorique ($d = 1,61$) et l'anhydride acétique donnent $p = 0,08$ g en atmosphère sèche alors qu'en atmosphère humide, on a $p = 0,5$ g, On peut donc en déduire que pendant le polissage, il se produit une dilution de l'électrolyte provoquée par l'absorption de l'eau atmosphérique.

Les bains de polissage électrolytique sont donc plus riches en eau que ne le laissent paraître les concentrations calculées à partir des quantités de produits entrant dans leur préparation. Ceci permet d'expliquer pourquoi la composition optimum des bains anhydride acétique-acide perchlorique de certains métaux à ions faiblement hydratés correspond à une teneur en eau qui ne permet même pas la transformation de tout l'anhydride en acide; par exemple, on trouve pour le nickel 21 % d'acide perchlorique ($d = 1,61$), ce qui correspond à $x = 0,807$. De façon générale, on pourrait considérer l'anhydride entièrement transformé en acide, l'eau de l'atmosphère venant s'ajouter à celle de la solution. Cette absorption contribue énormément à l'évolution des bains de polissage et comme il est pratiquement difficile de polir dans une enceinte fermée, on a donc intérêt, lorsque cela est possible, à utiliser des électrolytes peu avides d'eau, par exemple, des solutions aqueuses d'alcool et de certains perchlorates.

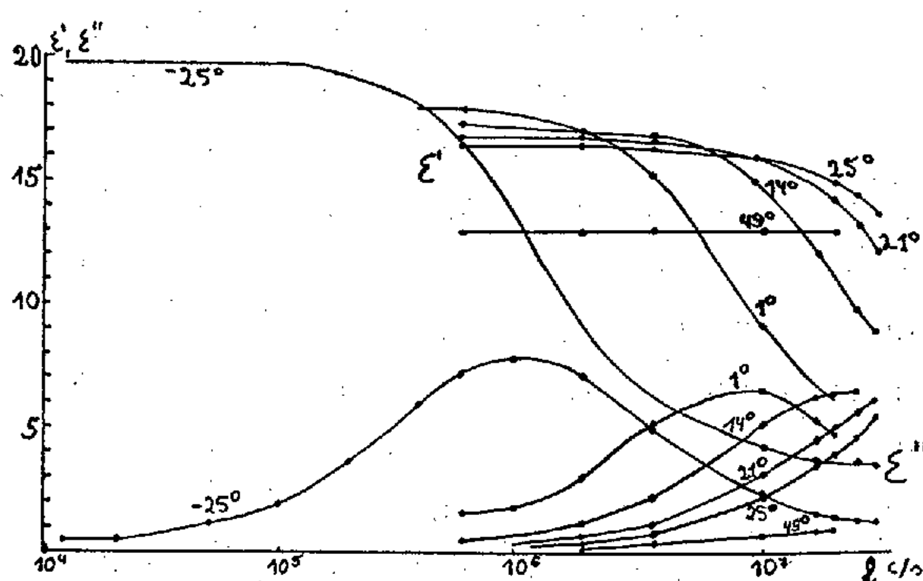
CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude du comportement diélectrique du cyclohexanol entre* $+49°$ *et* $-42°$ C. Note de M[me] **Lydia Reinisch**, présentée par M. Gaston Dupouy.

En 1935 White et Morgan (1) ont mesuré la constante diélectrique complexe $\varepsilon = \varepsilon' + i\varepsilon''$ du cyclohexanol à trois fréquences (1 kc/s, 10 kc/s, 100 kc/s) en variation de température. Nous avons repris l'étude diélectrique de ce corps en étendant d'une part la gamme de fréquence (10 kc/s $< f <$ 40 Mc/s) et en opérant, d'autre part, à température fixe et en variation de fréquence, ce qui est préférable, puisqu'on élimine ainsi le paramètre : vitesse de variation de la température. Nos températures de mesure ont été les suivantes : $+49$, $+27,5$, $+24,5$ et $+20,6°$ C pour le liquide et $+16,2$, $+13,9$, $-0,7$,

(1) *J. Amer. Chem. Soc.*, 57, 1935, p. 2071.

— 15,4, — 24,6 et — 42,3° C pour le solide. La précision pour les températures au-dessus de 0° est de ± 0,1° C; pour les températures au-dessous de 0° de ± 0,5 C, pour ε′ de 1 %, pour ε″ de 2 — 3 %.

Les constantes diélectriques statiques ε_0 que nous avons mesurées sont inférieures à celles trouvées par White et Morgan; ceci provient probablement du fait que leur échantillon était humide, ce qu'ils admettent d'ailleurs eux-mêmes; la température de fusion du cyclohexanol de White et Morgan était en effet de + 18° C, tandis que le nôtre (échantillon provenant de la Maison Merka) fondait à + 21,5° ± 1°. A la solidification nous avons souvent observé une très forte surfusion pouvant atteindre environ 5° C. Le solide ainsi obtenu a un aspect amorphe.



Pour le liquide, la dispersion diélectrique s'amorce dans le domaine des mégacycles par seconde; le diagramme de Cole et Cole $\varepsilon'' = f(\varepsilon')$ est un cercle centré sur l'axe des ε′ et permet d'obtenir par extrapolation $\varepsilon_\infty = 3,2$ à + 25° C, ce qui de son côté rend possible le calcul de la fréquence critique $f_c = 65$ Mc/s à + 25° C. Des mesures préliminaires à la température de l'air liquide nous ont montré que la constante diélectrique du solide à cette température est approximativement égale a $n^2_{\text{opt}} = 2,1$. Nous supposons donc qu'une dispersion supplémentaire existe dans le liquide à des fréquences plus élevées. MM. Bruma et Brot (²) ont d'ailleurs constaté à la température ambiante une absorption notable de 10 et 3 cm respectivement, ce qui confirmerait l'existence d'un deuxième domaine de dispersion. A ce point de vue le cyclohexanol se comporte donc comme les alcools aliphatiques. Le premier domaine de dispersion serait alors lié à l'existence de complexes quasi cristallins, le second à l'existence de molécules ne faisant pas partie de tels complexes.

Lors de la solidification, nous n'observons aucun saut brusque de la fréquence critique du premier domaine ainsi que cela se passe lors de la

(²) Communication privée.

cristallisation des alcools aliphatiques. Il semble donc que la durée de vie des édifices quasi cristallins dans le cyclohexanol soit supérieure au temps moyen de rotation d'une molécule à l'intérieur du complexe (contrairement à ce qui se passe dans les alcools aliphatiques) et que ce soit par conséquent ce mouvement qui détermine le temps de relaxation. Signalons à l'appui de cette hypothèse que le cyclohexanol possède un point de transformation à basse température et que la chaleur de fusion 406 cal/mol est beaucoup plus faible que la chaleur latente de transition (1960 cal/mol) [3].

Les mesures effectuées à +21°C nous ont fourni un cercle de Cole et Cole dont le centre se trouve légèrement en dessous de l'axe des ε' indiquant par là l'existence d'une très faible distribution de temps de relaxation. Ce fait est dû à un début de solidification de l'échantillon à cette température.

Pour l'état solide, les cercles de Cole et Cole sont d'abord centrés sur l'axe des ε' jusqu'à 0°; au fur et à mesure que la température diminue encore, une distribution de temps de relaxation de plus en plus considérable apparaît : à —25°C l'angle au centre mesure 157°. Cependant, à la température la plus basse de cette série de mesures (—42°C) l'aspect du diagramme se modifie encore : du côté haute fréquence un autre domaine de dispersion se détache, tandis que le premier domaine semble à nouveau ne plus admettre qu'un seul temps de relaxation. A —42°. $\varepsilon_\infty = 3{,}7$. Il est possible que le changement du Cole et Cole indique l'amorce de la transformation dont nous avons parlé plus haut et qu'il confirmerait ainsi sur ce point les constatations de White et Morgan. Cependant une autre série de mesures [4] que nous avons effectuée à fréquence fixe et en abaissant la température nous a donné comme température de transition —64°C.

Nous avons également tracé $\log f_c = f(1/T)$. Conformément à la théorie d'Eyring, assimilant du point de vue formel l'orientation dipolaire à une réaction chimique monomoléculaire, nous avons obtenu un graphique linéaire, mais l'inclinaison des droites n'était pas la même pour le liquide et le solide. A partir des pentes nous avons calculé les énergies d'activation qui leur sont proportionnelles et nous avons trouvé $E^{\neq}_{\text{liq.}} = 13{,}4$ kcal/mol et $E^{\neq}_{\text{sol.}} = 11{,}0$ kcal/mol, donc inférieur à $E^{\neq}_{\text{liq.}}$ ce qui peut paraître surprenant. D'autre part, l'énergie d'activation de la viscosité est de 10,8 kcal/mol. Le fait que $E^{\neq}_{\text{visc.}} < E^{\neq}_{\text{liq.}}$ [5] est un argument supplémentaire en faveur de l'existence d'un second domaine de dispersion dipolaire à haute fréquence dans le liquide. Pour l'entropie d'activation nous avons obtenu 17,1 u. e. à +0,7° (solide) et 26,3 u. e. à +24,5° (liquide).

---

(3) KELLEY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 51, 1929, p. 1400.

(4) REINISCH, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 50.

(5) BROT, MAGAT, REINISCH (à paraître).

CHIMIE THÉORIQUE. — *Sur la définition et les propriétés des orbitales localisées.* Note (*) de M[lle] **Hélène Brion** et M. **Raymond Daudel**, présentée par M. Louis de Broglie.

Le rapport du terme d'échange au terme coulombien intervenant dans l'énergie d'un système électronique dépend du choix des orbitales utilisées dans la représentation de sa fonction d'onde. Dans certains cas, il est *minimum* quand on utilise les orbitales équivalentes. Ce fait justifie l'idée de prendre pour définition des orbitales les plus localisées, celles qui correspondent au minimum de l'énergie d'échange.

De nombreux travaux (1) ont montré l'importance de la notion de configuration la plus probable d'un système d'électrons. La recherche de cette configuration est facilitée lorsque l'on réussit à exprimer la fonction d'onde Φ caractérisant le système sous forme d'un déterminant construit sur des orbitales très localisées. Supposons que dans un cas extrême les orbitales soient des fonctions de Dirac $\delta(\vec{r}_i - r_\mathrm{I})\,\sigma_\mathrm{I}(\omega_i)$, où $\vec{r}_i$ est le rayon vecteur $\vec{r}_i$ associé au $i^{\text{ième}}$ électron, $\sigma_\mathrm{I}(\omega_i)$ la fonction de spin et $\vec{r}_\mathrm{I}$ le vecteur correspondant à un certain point I fixe. La fonction Φ s'écrit

$$\Phi(\vec{r}_1, \ldots, \vec{r}_i, \ldots, \vec{r}_n, \ldots, \omega_1, \ldots, \omega_i, \ldots \omega_n)$$
$$= \text{dét}\left|\delta(\vec{r}_1 - \vec{r}_\mathrm{A})\sigma_\mathrm{A}(\omega_1), \ldots, \delta(\vec{r}_i - \vec{r}_\mathrm{I})|\sigma_\mathrm{I}(\omega_i), \ldots, \delta(\vec{r}_n - r_\mathrm{N})\sigma_\mathrm{N}(\omega_n)\right|.$$

Il est clair que cette fonction est maximum en valeur absolue lorqu'il existe un électron en chaque point A, ..., I, ..., N avec le spin correspondant à $\sigma_\mathrm{A}, \ldots, \sigma_\mathrm{I}, \ldots, \sigma_\mathrm{N}$.

La configuration la plus probable correspond nettement au cas où un électron occupe chacun des points où une orbitale est maximum. Dans le cas où les orbitales ne sont plus des fonctions aussi localisées que les fonctions δ, il n'y a plus de correspondance rigoureuse entre les maxima des orbitales et la configuration la plus probable, mais cette correspondance risque d'être d'autant meilleure que les orbitales sont plus « localisées » (2). Divers auteurs (3) ont montré que les orbitales équivalentes sont souvent très localisées. On peut donc les utiliser pour la recherche de la configuration la plus probable. Mais la notion de localisation n'avait pas été définie de façon précise et l'un de nous (4) a proposé de dire qu'un *système d'orbitales est formé des orbitales les plus localisées quand il correspond au minimum possible de l'énergie d'échange.*

(*) Séance du 20 juillet 1953.

(1) *Voir* la bibliographie dans R. Daudel et C. Vroelant, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 78 et C. Vroelant, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1666 et 1887.

(2) *Voir* Lennard Jones, *J. Chem. Phys*, 20, 1952, p. 1024.

(3) *Voir* notamment Lennard Jones et Pople, *Proc. Roy. Soc.*. 202, 1950, p. 166.

(4) R. Daudel, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1036.

Lennard Jones et Pople [3] ont montré que si l'on construit une fonction d'onde représentant un état donné d'un système à partir des orbitales de symétrie l'énergie d'échange est plus grande que si l'on écrit cette même fonction à partir des orbitales équivalentes. On peut montrer qu'en fait les orbitales de symétrie correspondent souvent au *maximum* de l'énergie d'échange et les orbitales équivalentes au *minimum*.

Soit f et f' deux orbitales de symétrie orthonormées de parités opposées. On formera deux autres orbitales convenables χ et χ' en posant :

$$\chi = af + bf', \qquad \chi' = a'f + b'f',$$

à condition que

$$a^2 + b^2 = a'^2 + b'^2 = 1 \qquad \text{et} \qquad aa' + bb' = 0.$$

L'énergie totale :

$$E = \frac{1}{2}\int [\chi(1)\chi'(2) - \chi(2)\chi'(1)] H [\chi(1)\chi'(2) - \chi(2)\chi'(1)]\, d\tau$$

est invariante mais le terme d'échange

$$A = \int \chi'(1)\chi(2)\, H\, \chi(1)\chi'(2)\, d\tau$$

dépend de a par exemple.

On montre facilement en effet que

$$A = \left[\left(\frac{ff}{ff}\right) + \left(\frac{f'f'}{f'f'}\right) - 2\left(\frac{ff}{f'f'}\right)\right] a^2(1-a^2) + \left[\left(\frac{ff'}{ff'}\right)\right](2a^2-1)^2,$$

avec la notation

$$\left(\frac{f_1 f_2}{f_3 f_4}\right) = \int f_1(1) f_2(1) \frac{e^2}{r_{12}} f_3(2) f_4(2)\, d\tau.$$

A condition que le premier crochet soit inférieur à quatre fois le second [condition réalisée par exemple pour une fonction $2s$ et une fonction $2p$ d'un même atome [5]] on voit en étudiant dA/da que A est maximum pour $a = 0$ (orbitales de symétrie) et minimum pour $a = \pm(1/\sqrt{2})$ (orbitales équivalentes).

Les orbitales équivalentes sont bien ici les plus localisées au sens de notre définition, ce qui en souligne la commodité. Rappelons que cette définition reste encore valable même lorsqu'on ne peut définir des orbitales équivalentes par exemple à cause d'une absence de symétrie.

Au total apparaît trois moyens de définir dans une molécule des points caractéristiques du point de vue électronique : les positions correspondants à la configuration la plus probable [1]; ceux qui correspondent au maxima des orbitales les plus localisées et enfin ceux qui correspondent aux régions où la

---

[5] D'après les valeurs de I. G. Ross, *Tr. Faraday Soc.*, 48, 1952, p. 973.

densité électronique est la plus perturbée par la liaison ([6]). Ces derniers pouvant être obtenus en cherchant les maxima de la différence entre la densité électronique réelle et celle qui résulterait de la superposition des densités électroniques des atomes libres. La comparaison de ces points de vue est en cours.

CHIMIE MINÉRALE. — *Préparation du manganèse par distillation.* Note de MM. **Marius Picon** et **Jean Flahaut**, présentée par M. Paul Lebeau.

Le manganèse préparé par vaporisation dans un appareil distillatoire en alumine à 1000°C et sous une pression de quelques millièmes de millimètre de mercure, d'un métal impur mais exempt de carbone, obtenu par aluminothermie, est spectrographiquement pur. La densité 7,56 ± 0,06 est légèrement plus élevée que la valeur 7,42 généralement admise. La susceptibilité magnétique est, par contre, légèrement plus faible $9,24 . 10^{-6}$ à 20° au lieu de 9,6 environ.

Le manganèse résultant de l'action du carbone sur l'oxyde est toujours légèrement carburé. Ayant constaté une dissociation du carbure de manganèse lors de sa vaporisation, nous avons essayé de purifier le métal par distillation. En opérant à 1200° sous 1 à 2/100e de millimètre de mercure et en condensant les vapeurs sur un tube de cuivre refroidi par un courant d'eau, ou d'autre part, en chauffant à 1000° sous quelques millièmes de millimètre de mercure dans un appareil en alumine, on obtient toujours des produits légèrement carburés. Pour éliminer complètement la présence de carbone, on a utilisé comme matière première un métal préparé par aluminothermie.

Miss Gayler ([1]) a montré que la vaporisation de ce corps, réalisée à une température juste inférieure au point de fusion (1242° C), sous une pression de 1 à 2 mm de mercure, dans un appareil en silice ou en magnésie, conduisait à un produit assez pur. Certaines impuretés gênantes peuvent cependant persister, et Mlle Serres ([2]) signale ainsi un faible ferromagnétisme.

L'étude théorique de la sublimation d'un mélange solide de deux corps met en évidence que la purification n'est possible que si l'impureté est nettement moins volatile, ce qui est effectivement le cas ici. Elle nous a montré encore que, pour des tensions de vapeur peu élevées, le rapport des vitesses de vaporisation v_A/v_B augmente quand la température diminue si le corps A est plus volatil que B, ce qui exige d'opérer à la plus basse température possible. La théorie permet d'envisager enfin une purification beaucoup plus poussée que celle qui résulterait de la simple comparaison des tensions de vapeur.

([6]) R. Daudel, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 886.

([1]) *Metallwirschaft*, 9, 1930, p. 677.

([2]) *J. Phys. Rad.*, 9, 1938, p. 377.

La vaporisation du manganèse s'observe déjà à 900° sous 1/100e de millimètre de mercure et même à 860° pour une pression moindre. Ces constatations sont en accord avec les tensions de vapeurs calculées par la relation d'Anderson (3) : 0,0026 mm de mercure à 900° C.

Une vitesse de vaporisation acceptable est atteinte à 1000° avec une pression de 3 à 5/1000e de millimètre de mercure. On évite ainsi d'autre part la formation éventuelle d'oxyde ou d'azoture par action des gaz résiduels présents quand la pression est plus élevée.

L'appareil distillatoire en alumine frittée est placé dans un tube de porcelaine chauffé à l'aide d'un four à résistance de nichrome.

Le manganèse distillé forme un dépôt solide se détachant facilement du support. Aucune impureté n'est décelable par la voie chimique ou par la spectrographie d'étincelles. D'un éclat particulièrement brillant, il ne se ternit pas à l'air. Inattaqué par l'eau au bout de plusieurs jours de contact dans le vide, il se dissout assez rapidement dans le chlorure d'ammonium (4) avec dégagement d'hydrogène, formation d'ammoniaque et de chlorure manganeux.

Le spectre de rayons X est du type α.

La densité est de $7,56 \pm 0,06$. Les valeurs généralement données sont très variables. Prelinger (4) admet $7,42 \pm 0,02$ pour un produit préparé à partir de l'amalgame et Preston (5) a calculé 7,44 d'après le volume réticulaire déterminé aux rayonx X.

La susceptibilité magnétique mesurée par Mlle Tanaewsky au laboratoire de M. le Professeur Pascal à la Faculté des Sciences de Paris, s'élève à $9,24.10^{-6}$ à 20° C. Le manganèse distillé suivant la technique de Miss Gayler conduit à des valeurs un peu supérieures : $9,66.10^{-6}$ pour Kapitza (6), $9,62.10^{-6}$ pour Grube et Winkler (7) et $9,60.10^{-6}$ pour Serres (2).

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur les acides et anhydrides aryl- et diarylmaléiques.*

Note de MM. **Léon Denivelle** et **Djavad Razavi**, présentée par M. Marcel Delépine.

Application de la méthode d'arylation de Meerwein à la préparation des acides aryl- et diarylmaléiques.

L'arylation au moyen de chlorures et bromures de diazonium des composés carbonylés et des nitriles possédant une liaison éthylénique en position $\alpha - \beta$,

(3) *J. Chem. Soc. London*, 1943, p. 141.
(4) *Monatsh*, **14**, 1893, p. 353.
(5) *Phil. Mag.*, (7), 5, 1928, p. 1207.
(6) *Proc. Roy. Soc.*, *A* **131**, 1931, p. 266.
(7) *Z. Elektrochemie*, **42**, 1936, p. 815.

a été décrite tout d'abord par Meerwein, Büchner et von Emster ([1]). La méthode implique l'action d'une solution aqueuse des sels de diazonium sur une solution du composé éthylénique dans l'acétone en présence de chlorure cuivrique et d'acétate de sodium; elle conduit à la formation intermédiaire d'un produit résultant de l'addition du radical aryle sur l'un des atomes de carbone de la double liaison du composé éthylénique et de l'atome d'halogène sur l'autre atome de carbone. La transformation de ce produit d'addition en composé éthylénique comporte l'arrachement des éléments de l'acide chlorhydrique, ce qui se produit quelques fois partiellement par la simple action de l'acétate de sodium présent dans le milieu de réaction.

Toutefois, Meerwein a signalé que sa méthode, appliquée au mono-acides éthyléniques, peut donner lieu à une décarboxylation concommitante. Dans le cas des diacides éthyléniques-$\alpha.\alpha'$, l'arylation peut se faire aussi avec décarboxylation qui ne porte alors que sur l'une des fonctions acides. C'est ainsi que Dhungra et Lal Mathur ([2]) puis Jaswant Rai et Lal Mathur ([3]) signalent l'obtention, à partir respectivement des acides citraconique et maléique, des acides méthylcinnamique et cinnamique ou de leurs dérivés, à l'exclusion de diacides.

Mais, Meerwein, en mettant en œuvre, non pas de l'acide ou de l'anhydride maléique mais du maléate de méthyle, protège les deux groupes carbonylés et obtient avec le chlorure de *p*-chlorophényldiazonium, un mélange d'acide *p*-chlorophénylfumarique et d'α-chloro-α' *p*-chlorophénylsuccinate de méthyle.

Reprenant l'étude de l'arylation de l'acide ou de l'anhydride maléique au moyen de chlorures de diazonium, nous avons constaté que la stabilité de l'acide arylchlorosuccinique formé intermédiairement est fonction, entre autres, du pH du milieu dans lequel il apparaît et qu'en modifiant le mode opératoire classique, simplement en opérant en milieu nettement chlorhydrique on évite la décarboxylation, quel que soit le chlorure de diazonium employé. Nous avons constaté par ailleurs, qu'un procédé des plus favorables pour la transformation des acides arylchlorosucciniques en anhydrides arylmaléiques, consiste à les soumettre à l'action de l'anhydride acétique à ébullition.

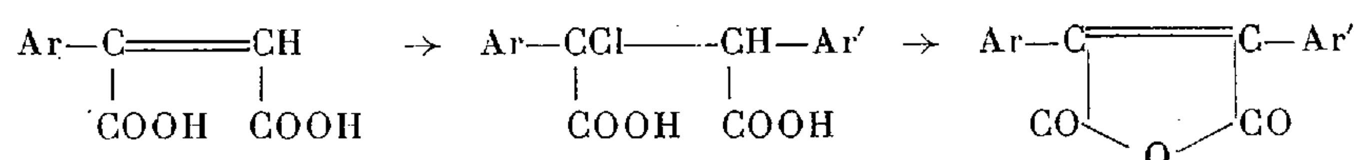
Exemple : Anhydride p-nitrophénylmaléique. — On prépare une solution de 23 g (1/5 mol-g) d'acide maléique dans 80 cm³ d'acétone et l'on y ajoute une solution de 8 g de chlorure cuivrique dans 14 cm³ d'eau. Par ailleurs, on diazote 27,6 g de paranitraniline (1/5 mol-g), en présence d'un excès d'acide chlorhydrique tel que le pH de la solution soit voisin de 2, et on l'introduit dans la solution d'anhydride maléique maintenue entre 12 et 18° et bien agitée. Après 2 h d'agitation on abandonne le tout à température normale pendant 24 h. Le liquide réactionnel se sépare en deux couches; la couche inférieure renfermant le dérivé chlorosuccinique cherché est concentrée sous pression réduite.

([1]) *J. prak. Chem.*, 152, 1939, p. 237.
([2]) *J. Indian chem. Soc.*, 24, 1947, p. 123.
([3]) *J. Indian chem. Soc.*, 24, 1947, p. 383.

La masse obtenue est purifiée puis cristallisée de sa solution dans un mélange alcool-benzène. On obtient ainsi 27 g d'acide *p*-nitrophénylchlorosuccinique, en microcristaux qui fondent à 275°, en se décomposant; Rdt 50 %. On dissout 12 g de cet acide dans 24 g d'anhydride acétique et l'on chauffe la solution à reflux pendant 6 h; après quoi on concentre pour séparer l'anhydride *p*-nitrophénylmaléique formé et on le cristallise de la ligroïne. On recueille ainsi 8,8 g de produit sous forme de paillettes jaunâtres fondant à 127°; Rdt 91,6 %.

Analyses. — $C_{10}H_8O_6NCl$, calculé %, Cl 12,97; N 5,12; trouvé %, Cl 13,04; N 5,22. $C_{10}H_5O_5N$, calculé %, N 6,39; trouvé %, N 6,39.

Les anhydrides arylmaléiques ainsi obtenus, transformés en acides correspondants et soumis à l'arylation, dans les conditions décrites précédemment, conduisent aux anhydrides diarylmaléiques symétriques et dissymétriques, ce qui constitue une méthode fort simple de préparation de ces composés



Exemple : Anhydride phényl-β-naphtylmaléique. — On diazote 14,3 g de β-naphtylamine (1/10 mol-g), avec 7 g de nitrite de sodium et 25 cm³ d'acide chlorhydrique concentré et l'on introduit la solution refroidie à 0° dans une solution bien agitée de 17,4 g (1/10 mol-g) d'acide phénylmaléique dans 60 cm³ d'acétone, en présence de 5 g de chlorure cuivrique. On laisse reposer le liquide réactionnel pendant 24 h, après quoi on s'assure qu'une addition de chlorure cuivreux ne provoque plus de dégagement d'azote. On opère ensuite comme dans l'exemple précédent pour isoler et purifier l'acide α-phényl α-chloro α'-(β-naphtyl) succinique formé, dont on recueille 9,9 g sous la forme de microcristaux se décomposant vers 260°. Rdt 28 %. Cet acide est transformé en anhydride phényl-β-naphtylmaléique par chauffage à ébullition pendant 6 h, de sa solution dans l'anhydride acétique. L'anhydride, qui se forme avec un rendement de 92 %, se présente sous la forme de prismes jaunes fondant à 160°.

Analyse. — $C_{20}H_{12}O_3$, calculé %, C 80,00; H 4,00; trouvé %, C 78,85; H 3,93.

Nous avons préparé suivant cette technique, outre les produits cités dans les deux exemples, les anhydrides aryl- et diarylmaléiques suivants :

	C (%)		H (%)		N (%)	
	calculé.	trouvé.	calculé.	trouvé.	calculé.	trouvé.
Phénylmaléique (F 120°) pour $C_{10}H_6O_3$	68,96	68,46	3,44	3,79	–	–
p-tolylmaléique (F 107°) pour $C_{11}H_8O_3$	70,21	70,00	4,25	4,83	–	–
α-naphtylmaléique (F 116°) pour $C_{14}H_8O_3$	75,00	75,52	3,57	3,98	–	–
β-naphtylmaléique (F 168°) pour $C_{14}H_8O_3$	75,00	75,49	3,57	3,95	–	–
Diphénylmaléique (F 158°) pour $C_{16}H_{10}O_3$	76,10	76,58	4,10	4,12	–	–
Phényl-*p*-tolylmaléique (F 127°) pour $C_{17}H_{12}O_3$	77,27	76,66	4,54	4,65	–	–
di-*p*-nitrophénylmaléique (F 197°) pour $C_{16}H_8O_7N_2$	–	–	–	–	8,23	8,33

RADIOCRISTALLOGRAPHIE. — *Nouveau mode d'enregistrement des diagrammes de fibre.* Note (*) de M. **Charles Legrand**, présentée par M. Louis de Broglie.

La réception des rayons diffractés sur un film coaxial au rayonnement primaire permet d'obtenir des clichés qui se prêtent facilement aux enregistrements microphotométriques. Certaines caractéristiques du diagramme comme la localisation de la diffusion ou les angles de certaines taches avec les lignes de couche peuvent être étudiées plus facilement.

L'enregistrement des diagrammes de rayons X fournis par les fibres s'effectue généralement sur film plan normal au rayonnement primaire, car les interférences correspondant aux grandes distances réticulaires sont souvent les plus intéressantes. La chambre cylindrique habituelle peut être employée si l'attention se porte seulement sur les interférences équatoriales. J'ai expérimenté un nouveau mode d'enregistrement de ces diagrammes. Son principe consiste à disposer le film cylindrique coaxialement au rayonnement primaire. La chambre cylindrique est munie à ses deux extrémités de flasques planes : l'une porte le collimateur et le support d'échantillon, l'autre l'ajutage qui permet de faire le vide et de procéder au réglage ; des joints toriques assurent l'étanchéité.

Les clichés présentent les caractéristiques suivantes :

1° Les raies de diffraction apparaissent comme des droites parallèles de plus en plus serrées du côté des grands angles de diffraction, car leur distance varie comme $r \operatorname{cotg} 2\theta$, si r désigne le rayon du cylindre ; les arcs observés sur les films plans sont remplacés par des taches dont le grand axe est en principe, parallèle à la direction des raies de diffraction.

2° Les lignes de couche sont des courbes d'allure elliptique. Les figures 1 et 2, reproduisent les clichés obtenus respectivement avec des fibres de ramie et de chanvre.

Les diagrammes obtenus sont particulièrement utilisables pour les angles de Bragg compris entre 10 et 45°. La structure des taches (002) pour la cellulose native ou (002) et $(10\bar{1})$ pour la cellulose mercerisée peut être bien étudiée.

Cette technique permet d'éviter l'enregistrement microphotométrique circonférentiel très délicat ou la multiplicité des enregistrements radiaux. Un enregistrement linéaire fournit immédiatement la distribution de l'intensité diffractée le long d'un arc. La figure 3 reproduit une série d'enregistrements obtenus avec le microphotomètre Vassy le long d'une tache (002) d'un diagramme de ramie ; les courbes successives ont été obtenues en traversant la tache toujours selon la même direction mais après des translations connues du

(*) Séance du 27 juillet 1953.

cliché. De telles familles graphiques permettent de tracer les courbes de distribution radiale de l'intensité diffractée ; il est donc possible d'obtenir en définitive une mesure précise des intensités pour toute la surface de la tache.

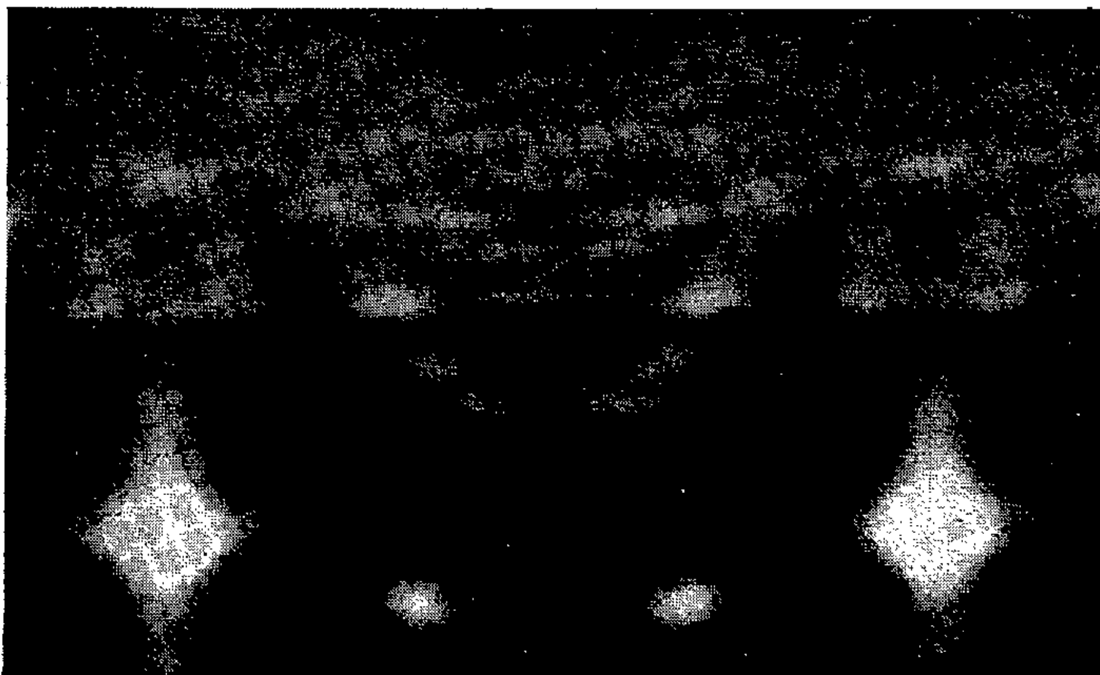


Fig. 1.



Fig. 2.

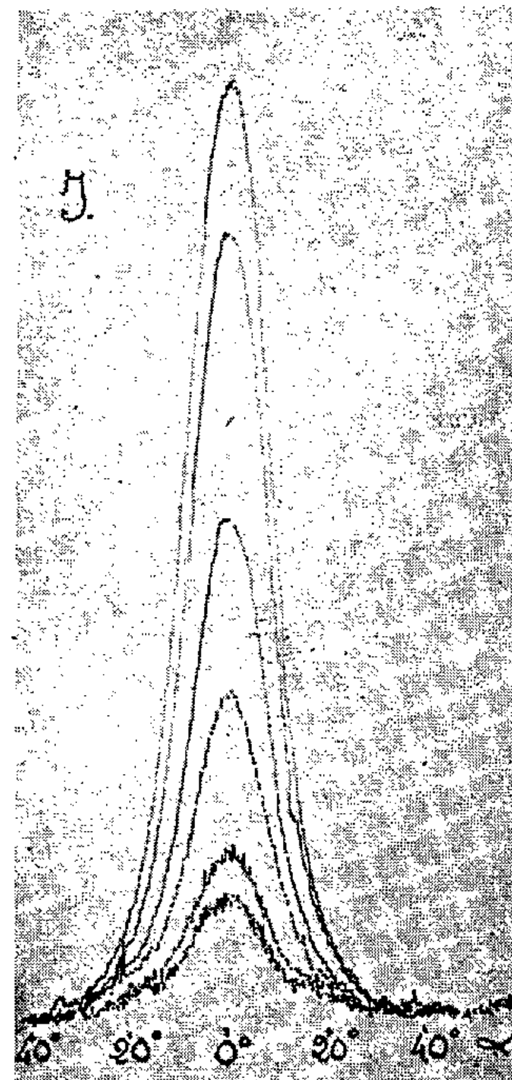


Fig. 3.

Cette technique permet aussi d'étudier certaines particularités des diagrammes difficilement observables avec la méthode du film plan. Il est, par exemple, visible sur les clichés qu'une intensité diffusée notable est localisée dans la région des grands angles; cette région est délimitée nettement par l'interférence (040) et les taches correspondant à la même distance réticulaire, soit 2,57 Å. Cette diffusion peut être liée à la présence dans cette région d'un grand nombre de taches.

D'autre part, les grands axes de certaines taches font avec la ligne de couche qui les traverse un angle caractéristique. Ainsi les taches (021) ne sont pas alignées comme la plupart des taches sur des droites parallèles d'équa-

tion $2\theta = \text{const}$. Le chanvre, par exemple, montre ces taches dirigées selon les lignes de couche alors que celles qui proviennent de la ramie font un angle plus faible avec la direction générale d'alignement des taches.

Enfin, les taches d'indices élevés, en général moins intenses, sont reçues sur la partie du film la plus proche de l'échantillon; elles bénéficient ainsi d'une surexposition relative par rapport aux taches intenses qui correspondent à des rayons diffractés sous des angles faibles.

Cette nouvelle technique ne concurrence pas les anciennes; elle permet d'étendre le champ d'exploration des diagrammes de rayons X dans le cas des fibres, et d'attirer l'attention sur certaines caractéristiques des diagrammes.

GÉOLOGIE. — *Découverte d'Ammonite à affinité arabo-malgache* (Bouleiceras) *dans le Toarcien inférieur du Portugal.* Note (*) de MM. **Gonzague Dubar** et **René Mouterde**, transmise par M. Gaston Delépine.

Dans une Note récente l'un de nous ([1]) (R. Mouterde) a précisé la composition des couches de passage du Domérien au Toarcien. En poursuivant l'étude de ses récoltes, nous venons de remarquer, dans le Toarcien inférieur du Portugal, l'existence de *Bouleiceras* cf. *nitescens* Thévenin, forme qui était connue jusqu'ici seulement dans des régions beaucoup plus orientales. Il est donc intéressant de préciser ses conditions de gisement et son niveau exact.

Notre exemplaire diffère légèrement du type par une section un peu plus triangulaire et plus renflée au bord ombilical; il possède une ornementation faible sur le tour externe; les tours internes portent de fortes épines; la cloison correspond tout à fait à celle figurée par Arkell ([2]), planche 15, figure 5 *ab*; en particulier on retrouve deux petites indentations identiques sur la moitié externe de la selle externe.

Il vient de Ribeiro da Povoa, à 3 km au Sud de Coïmbre; il a été récolté dans une couche de quelques décimètres de marnes grises ou jaunes à petites plaquettes calcaires qui renfermaient en outre : *Protogrammoceras* cf. *madagascariense* Thévenin sp., *Hildaites* cf. *glyptus* S. Buckman (*Glyptarpites*) et un *Harpoceras* à côtes très fortes et espacées.

La situation stratigraphique de la couche par rapport à la limite Domérien-Toarcien peut se schématiser ainsi :

(*) Séance du 17 août 1953.

([1]) *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1980.

([2]) Jurassic Ammonites from Jebel Tuwaiq, Central Arabia, *Phil. transaction of the Royal Society of London*. Series B, 633, p. 241-313, 6 March 1952.

Toarcien inférieur :
— marnes à *Bouleiceras* et *Protogr. madagascariense* 0,50 à 0,25 m;
— marnes à petits *Dactylioceras*;
— marnes graveleuses à faune de la « couche à *Leptæna* » 1 m;
— banc à *Dactyl. helianthoides*, *D. semicelatum* : 0,20 m.
Domérien supérieur :
— couche à *Emaciaticeras* : 1 m;
— bancs à nombreux *Paltopleuroceras* du gr. de *P. spinatum*.

Ainsi notre *Bouleiceras* se situe très bas dans le Toarcien puisque Choffat estimait de 150 à 300 m l'épaisseur de l'ensemble du Lias supérieur. Cette position est tout à fait conforme à celle admise par Arkell ([2]) pour les autres exemplaires connus.

Ce genre curieux, avec une cloison simplifiée, probablement un Hildoceratidé dégénéré ([3]), n'a été en effet signalé jusqu'ici avec certitude qu'à Madagascar où Thévenin ([4]) a décrit le génotype en 1906, au Baluchistan (L. F. Spath) et en Arabie où Arkell vient de signaler plusieurs espèces.

La faune liasique du Portugal est donc remarquable par ses affinités mésogéennes : nous avons noté précédemment l'existence de faunes italiennes et marocaines à *Tauromenia* et *Emaciaticeras* au Domérien; voici maintenant que ce *Bouleiceras* indique des relations avec une province faunique distante de plus de 5 000 km qui semblait bien caractérisée et limitée. Arkell et Lucas ([5]) viennent toutefois de montrer que l'Algérie conténait au Bajocien certaines formes de cette province lointaine : *Ermoceras deserti*, *E. runcinatum*, mais la présence des *Bouleiceras* n'y est pas encore démontrée ([6]).

CYTOGÉNÉTIQUE. — *Polyploïdie incomplète et variations phénotypiques induites par la colchicine chez des hybrides de* Nicotiana. Note de MM. **Joseph Lefèvre** et **Henri Heslot**, présentée par M. Philibert Guinier.

En continuant les recherches abordées par l'un de nous sur la polyploïdie dans le genre *Nicotiana* ([1]), nous avons traité par la colchicine de jeunes plantules de : l'allopolyploïde *N. tabacum* L. var. Cabot × *N. sylvestris*, Speg et Comes ($2n=72$) (I) ainsi que les deux hybrides de retour (II) et (III) réalisés entre (I) et chacun des parents : *N. tabacum* et *N. sylvestris*.

([3]) On note aussi chez certains *Emaciaticeras* du Maroc, une ligne suturale presque aussi simple; l'ornementation des *Tauromenia* typiques, bituberculée chez le jeune pour devenir ensuite unituberculée puis estompée, rappelle également celle des *Bouleiceras*.

([4]) *Bull. Soc. géol de France* (4), VI, p. 171-173; *Ann. Paléont.*, III, 1908, p. 117.

([5]) *Comptes rendus*, **236**, 1953, p. 2257.

([6]) Arkell (*op. cit.*, 1952, p. 262 et 294), après une étude détaillée, écarte le nom de *Bouleiceras* aff. *nitescens* Thev. pour l'Ammonite figurée par P. Deleau (Le Jebel Nador, 1948, pl. 2, fig. 30-31); elle lui semble être une *Leukadeilla*.

([1]) *Comptes rendus*, **222**, 1946, p. 336.

A. Le comportement méiotique de (I) a déjà été décrit : nous rappelons seulement que la disjonction des chromosomes n'est pas entièrement régulière. Nous avons trouvé en M-II, $n = 33$ à 38 : la descendance en est rendue variable ($2n = 70$, 71, 72, 73) et très polymorphe. Pourtant les fleurs restent uniquement roses.

Les plantules traitées par la colchicine présentent au cours de leur croissance (plantes C_1) de nombreuses déformations des feuilles et des fleurs. Les feuilles ont des zones de coloration variées. A côté des fleurs roses il en apparaît des blanches, des jaunes, des pourpres (couleurs uniformes, ou par secteur, ou en panachures). Une seule plante peut réunir, groupés par rameaux, quatre, même cinq types différents. On est conduit à penser que de pareilles plantes sont des chimères complexes assemblant des tissus génétiquement distincts ([2]). Nous n'avons pu malheureusement aborder l'étude chromosomique et génétique des descendances : les fleurs de types nouveaux, isolées en grande quantité, restent pratiquement stériles : les quelques graines obtenues n'ont pu germer.

Mais la coexistence de lignées cellulaires distinctes se trouve confirmée par le fait suivant. Une plante C_1 *à fleurs roses,* mais très déformées, avait un pollen de dimensions anormales. L'étude statistique du diamètre des grains a donné une courbe très nettement *bimodale* suggérant l'existence d'au moins deux types. L'examen cytologique de trois boutons floraux a permis d'observer en M-II pour le premier $n = 54$, 55, pour le second $n = 66$ à 71 et pour le troisième un mélange de cellules les unes à $n = 66$ à 71, les autres à $n = 46$ à 48. La plante réunissait donc au moins trois lignées correspondant approximativement aux nombres somatiques $2n = 140$ (voisin du chiffre normal $2n = 144$), $2n = 110$, $2n = 96$. A partir des graines fournies par cette plante nous avons pu examiner la méiose de 50 plantes C_2 et séparer nettement deux groupes : *a*. En M-II, $n = 36$ à 40 : les plantes sont généralement fertiles; *b*. En M-II, $n = 50$ à 55 : les plantes de ce groupe *b*, à feuilles et fleurs très déformées, sont stériles.

A partir de C_3 ne représentant plus que la descendance du groupe *a*, les plantes se distinguent de moins en moins, par leur morphologie ou leur méiose, de l'allopolyploïde initial I ($2n = 72$) et finissent par se confondre entièrement avec lui.

B. *Hydride de retour* II (I × N. tabacum) $2n = 60$. — On observe à sa méiose : M-I, 28 à 32 formations (mono-et polyvalents), en A-I souvent des monovalents retardataires, en T-I un ou deux chromosomes restés hors des noyaux; en M-II, $n = 27$ à 32, en A-II, à nouveau des retardataires; en T-II, 2 à 6 micronoyaux.

([2]) *C. R. Acad. Agric.*, **24**, 1938, p. 944-954.

Malgré leur grand polymorphisme, les plantes ont toutes des fleurs roses. Les plantules F_1 colchicinées donnent une proportion variable de plantes à $2n = 120$ (ou très voisin : en M-II, $n = 56$ à 63).

Mais nous avons pu aussi observer des plantes C_1 de constitution chimérique. L'une avait en M-II dans un bouton floral $n = 55$ à 62, dans un autre bouton $n = 39$ à 41. Chez la seconde, présentant d'ailleurs des fleurs *pourpres* très déformées, nous avons trouvé en M-II, $n = 45$ à 49.

Dans ces deux cas, la polyploïdie n'a été qu'incomplètement réalisée, dans certaines parties ou même dans la totalité de la plante.

C. *Hybride de retour* III (I × N. Sylvestris) $2n = 48$. — A sa méiose on observe : en M-I : 7 à 9 monovalents répartis sur le fuseau en dehors de la plaque équatoriale; en A-I, des monovalents retardataires, ébauchant souvent une division, mais dont les produits parviennent rarement aux pôles; en T-I, des monovalents et fragments, extérieurs aux noyaux. En M-II, n très variable (18 à 29) avec, sporadiquement (5 % environ) formation d'une seule plaque (aboutissant à une diade et à un pollen très gros). En T-II, de 1 à 3 micronoyaux. Plantes aussi très polymorphes mais toutes à fleurs roses.

Le traitement des plantules F_1 par la colchicine nous a donné une proportion variable de plantes $2n = 96$ (ou très voisin) (en M-II, n varie de 45 à 50).

Ici encore, nous avons observé un exemple de duplication incomplète sur une plante présentant en M-II, $n = 41$ à 43.

Mais nous devons signaler l'apparition à trois reprises de fleurs *blanches* sur des plantes C_1 : deux fois pour la totalité des fleurs sur des individus que l'étude de leur méiose a montré semblables aux nouveaux polyploïdes typiques ($2n =$ environ 48 en M-II), la troisième sur un seul rameau ayant conservé malgré le traitement la constitution chromosomique de l'hybride de départ ($2n =$ environ 24 en M-II).

Dans ces divers cas, les fleurs blanches sont restées entièrement stériles.

Nous poursuivons ces recherches notamment en partant d'amphidiploïdes stables provenant d'hybrides interspécifiques totalement asyndétiques.

CHIMIE AGRICOLE. — *Sur la teneur en gallium des terres arables*. Note de M. **Didier Bertrand**, présentée par M. Gabriel Bertrand.

Quoique Robert Steinberg (1) ait annoncé dès 1938 que le gallium était essentiel pour le développement de l'*Aspergillus niger*, puis pour un végétal à chlorophylle *Lemna minor* (2), très peu de recherches ont été faites sur la diffusion de ce métal. Or, si cet élément est nécessaire aux végétaux, il doit se trouver dans les terres arables.

(1) *J. Agricultural Research*, n° 57, 8, 1938, p. 569-574.
(2) *J. Agricultural Research*, 62, 1941, p. 423-436.

Dans une étude préliminaire faite avant le travail de Steinberg (3), mais publiée tardivement, j'avais déjà observé spectrographiquement la présence de gallium dans diverses terres. Joseph Peliešk (4) l'avait signalé aussi, toujours spectrographiquement, dans 60 sols et R. L. Mitchell (5) en a reconnu, un peu plus tard, la présence dans les analyses spectrographiques de sols qu'il fit. Mais aucune donnée quantitative n'était connue jusqu'ici, aussi ai-je cherché à savoir l'ordre de grandeur des quantités de ce métal que des terres arables d'origines diverses pouvaient fournir aux plantes qu'elles nourrissent. Comme les autres oligo-éléments, le gallium doit exister dans le sol à des états variés, plus ou moins attaquables par l'eau, l'acide carbonique et les sécrétions radicellaires, donc d'un intérêt plus ou moins immédiat pour les plantes. Mais, pour évaluer d'une manière déjà intéressante au point de vue de la physiologie végétale ses proportions relatives dans les échantillons analysés, j'ai suivi la même technique d'extraction globale que celle déjà employée pour le rubidium (6).

Un demi-gramme de terre fine, préparée à partir de terre recueillie entre la surface et 20 cm de profondeur, séchée à l'étuve à 105° est passée au four électrique dans une capsule de platine à une température un peu au-dessous du rouge. Les substances organiques sont détruites et l'argile déshydratée. Après refroidissement les cendres sont humectées d'acide chlorhydrique concentré, jusqu'à cessation d'effervescence, puis évaporées à sec au bain-marie pour insolubiliser la majeure partie de la silice. Le résidu est alors extrait à six reprises par 2 ml d'acide chlorhydrique six fois normal. L'expérience montre qu'il reste encore un peu de gallium, mais en proportions négligeables. Après évaporation à sec de l'ensemble des extraits acides, le gallium est dosé suivant une technique dérivée de celle de E.-S. Sandell (7), (8). La précision finale obtenue correspond à plus ou moins 0,1 mg de gallium par kilogramme de terre.

Vingt échantillons de terres provenant d'une collection du Laboratoire et dans lesquelles le nickel, le cobalt, le soufre total, le baryum, le molybdène, le vanadium, le lithium, le sodium, le potassium, le rubidium et le césium avaient déjà été dosés (9), ont été étudiés. De sorte que les résultats obtenus permettent de faire des comparaisons intéressantes.

---

(3) D. Bertrand, *Bull. Soc. Chim.*, 5e série, **8**, 1941, p. 581-583.

(4) *Sbornik Ceskoslov. Akad. Zěmedělskí*, **15**, 1940, p. 61-64.

(5) *Analyst*, **71**, 1946, p. 361-368.

(6) G. Bertrand et D. Bertrand, *Comptes rendus*, **223**, 1946, p. 183.

(7) *Analytical Chem.*, **19**, 1947, p. 63-65.

(8) Cette technique sera précisée dans une autre publication.

(9) G. Bertrand et Mokragnatz, *Comptes rendus*, **179**, 1924, p. 1566; G. Bertrand et Silberstein, *Ibid.*, **184**, 1927, p. 1383; **186**, 1928, p. 477; D. Bertrand, *Ibid.*, **211**, 1940 p. 406; *Bull. Soc. Chim.*, 5e série, **9**, 1942, p. 133; *Comptes rendus*, **224**, 1947, p. 952; G. Bertrand et D. Bertrand (6) et *Ibid.*, **229**, 1949, p. 533.

Origine des terres.	Ga en mg/kg de terre.
Fontainebleau (Seine-et-Marne), terre de bruyère	0,4
Versailles (Seine-et-Oise), Station agronomique (n° 2)	0,5
» » (n° 1)	0,6
Malvergne (Vendée), terre de verger	0,6
Puysaye (Yonne), sable d'une aspergerie	0,6
Beauvoisin (Gard) (n° 1)	0,8
Neuville (Calvados)	1,0
Grignon, Station agronomique	1,0
Kebernes, près Quimper, sur granulite	1,2
Malvergne (n° 3) (Vendée)	1,4
Eu (Somme), éboulis du Turonien	1,4
Grignon, Station agronomique (n° 2)	1,6
Malvergne (Vendée (n° 2)	1,8
Grignon, École Nationale d'Agriculture, sans engrais de 1875 à 1938, date de la récolte	2,8
Heurteauville (Seine-Inférieure) près Rouen	3,0
Aquapendente (Italie), terre de la vallée	3,0
Institut Pasteur de Paris, parcelle du jardin sans engrais depuis 25 ans	3,4
Charbuy (Yonne), terre forte	4,2
Limon du Nil, pris à Ségon	4,8
Pantchevo, Banat (Serbie)	6,0

Les quantités trouvées, variant de 0,4 à 6 mg/kg, loin d'être négligeables, sont en particulier bien supérieures à celles du lithium dont la diffusion chez les végétaux a été bien démontrée.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur l'incorporation du ^{32}P dans les acides nucléiques.* Note (*) de Mlle **Marguerite Perey**, M. **Paul Mandel**, Mmes **Monique Jacob** et **Liba Mandel**, transmise par M. Maurice Javillier.

L'étude de l'incorporation du ^{32}P dans les acides nucléiques de la rate et du rein en fonction de la dose injectée et du temps d'incubation montre une incorporation significative du ^{32}P dans l'A. D. N. du rein, un accroissement d'activité spécifique proportionnel à la dose injectée pour les A. N. de la rate, un accroissement proportionnel à la dose seulement jusqu'à 75 μc par unité de poids pour l'A. P. N. du rein. Le maximum d'activité spécifique pour l'A. P. N. se place entre 6 et 48 heures après l'injection du ^{32}P.

Le problème de l'incorporation du ^{32}P dans les acides nucléiques (A. N.) a été étudié par de nombreux auteurs (Hevesy, Hahn, Brues, Tracy et Cohn, Davidson et coll., Cohn, W. E., Boulanger et Montreuil, Marshak, Jenner, Barnum, etc.). On manque cependant de documents sur le renouvellement du P nucléique en fonction de la dose et pour des durées suffisamment longues. L'objet de la présente Note est de combler cette lacune.

(*) Séance du 3 août 1953.

Le choix d'une technique de fractionnement des A. N. importante pour la discussion des résultats demande une attention particulière. Nous avons adopté la méthode de fractionnement de Schmidt et Thannhauser (1) que nous avons modifiée pour avoir plus de précision (2). Cette méthode présente l'avantage, par rapport aux techniques d'extraction d'A. N. purifiés, de ne laisser échapper aucune fraction nucléique. Son inconvénient est le risque de compter dans le bloc des acides pentosenucléiques (A. P. N.) des composés phosphorés qui ne sont peut-être pas engagés dans la molécule nucléique. Il convenait cependant de s'assurer si les composés phosphorés que l'on trouve dans la fraction organique acido-soluble de l'hydrolysat alcalin et qui ne paraissent correspondre à aucun nucléotide classique impriment à la courbe des turnovers des irrégularités, indice de leur existence indépendante de l'A. N. Rappelons à cet égard notre constatation que le taux des variations des A. P. N. tissulaires dans diverses circonstances expérimentales est très sensiblement le même, que l'on compare les valeurs du phosphore, des pentoses ou des bases azotées, et ceci malgré des différences entre les valeurs absolues d'A. P. N. obtenues par le dosage de ces divers constituants. Un parallélisme singulier paraît donc exister entre les nucléotides ribonucléiques vrais et les composés phosphorés n'appartenant pas à l'A. P. N.

Nos essais ont porté sur 51 rats adultes. Les uns ont reçu des doses soit de 14 μc soit de 86 μc pour 100 g de poids d'animal et ont été sacrifiés après des délais allant de 6 heures à 30 jours. Les autres ont reçu de 10 à 100 μc de ^{32}P pour 100 g de poids d'animal et ont été sacrifiés 6 heures après l'injection. On a déterminé l'activité spécifique des A. N. du rein et de la rate. L'activité a été mesurée en couche épaisse dans des coupelles de 8 cm^2 à l'aide d'un compteur de Geiger-Müller.

Les résultats sont consignés dans les graphiques ci-après. Pour rendre les résultats comparables on a rapporté l'activité spécifique au nombre de μc injectés par 100 g de poids animal. Les valeurs ainsi obtenues figurent en ordonnées.

Nous n'avons pas consigné l'activité de l'A. D. N. du rein pour des doses croissantes de ^{32}P (*fig.* 1) car cette activité ne dépasse pas l'erreur due à la contamination par l'A. P. N.

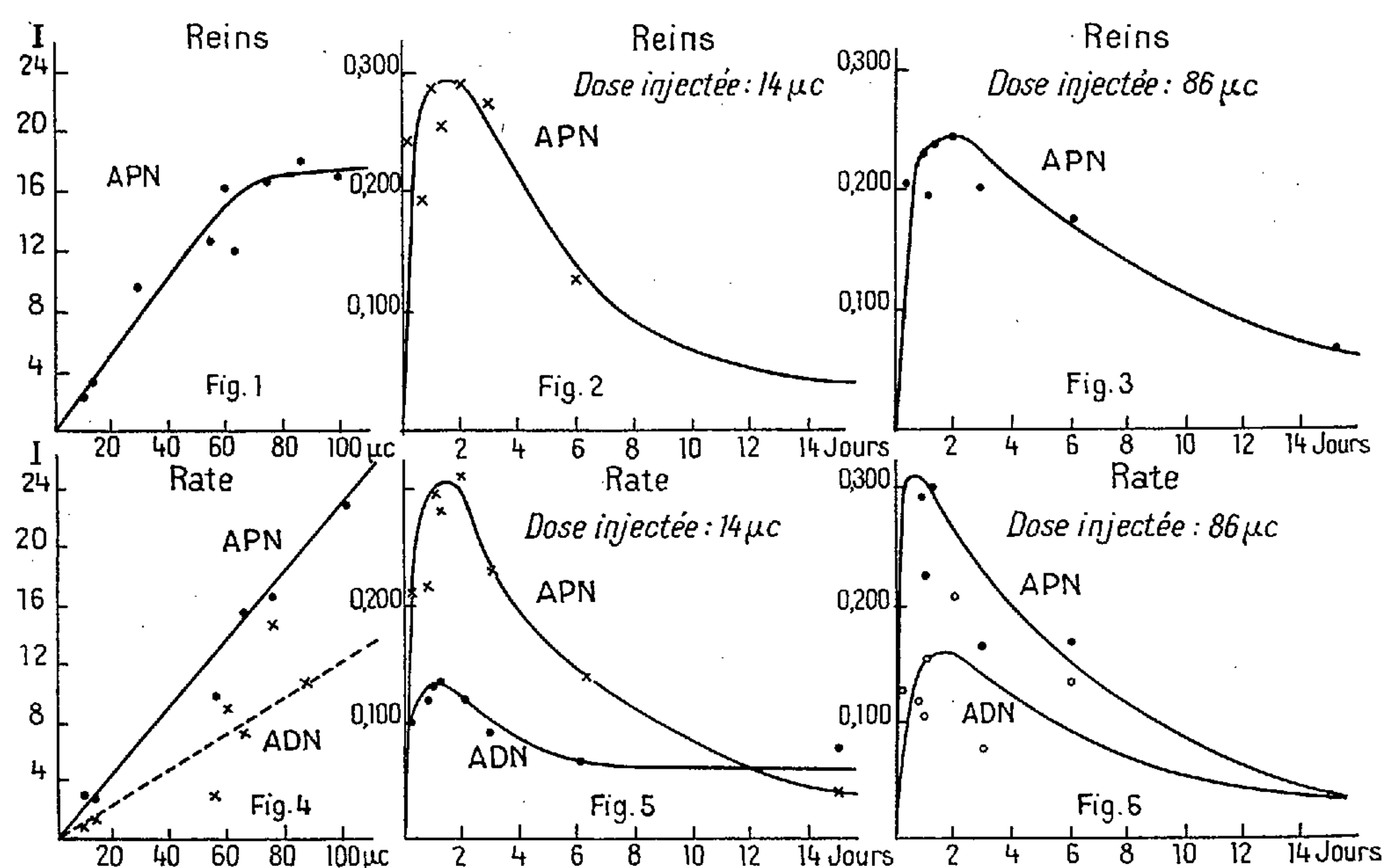
Par contre 15 jours après l'injection du ^{32}P, l'activité de l'A. D. N. présente des valeurs significatives et c'est là un fait important montrant l'existence indubitable d'incorporation de ^{32}P dans l'A. D. N. d'un organe qui n'est pas en prolifération. L'activité de l'A. D. N. de la rate est dans tous les cas significative (*fig.* 1, 5, 6).

En ce qui concerne l'A. P. N. du rein, on constate une proportionnalité entre l'activité spécifique et la dose injectée jusqu'à 75 μc pour 100 g

(1) *J. Biol. Chem.*, **161**, 1945, p. 83.

(2) Les détails techniques seront exposés ailleurs.

de poids d'animal (*fig.* 1). Au delà, l'activité spécifique ne varie plus. Ce fait soulève l'hypothèse d'une saturation des nucléotides périphériques de l'A. P. N. à la dose de 75 μc. Pour ce qui est de la rate (*fig.* 4), il paraît



exister une proportionnalité entre l'activité spécifique et la dose pour l'A. P. N. et l'A. D. N. La différence avec l'A. P. N. du rein pourrait s'expliquer par la labilité plus grande de l'A. P. N. de la rate et la dispersion des points constatés pour l'A. D. N. par la radiosensibilité du tissu splénique.

Les variations de l'activité spécifique en fonction du temps (*fig.* 2, 3, 5, 6) montrent un maximum entre 6 et 20 h qui se maintient jusqu'au troisième jour et diminue selon une fonction exponentielle.

BACTÉRIOLOGIE. — *Entretien dans la nature de* Coxiella burnetii *par l'association du Lapin de garenne* Oryctolagus cuniculus (*L*) *et de la tique* Hyalomma excavatum *C. L. K.* Note (*) de MM. **Georges Blanc** et **Jean Bruneau**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Dans la région très fréquentée de l'oued Nefifik près de Casablanca (Maroc), une étroite association biologique existe entre la tique *Hyalomma excavatum* et le Lapin de garenne, Les deux espèces sont infectées de *Coxiella burnetii*. Malgré l'extrême abondance des tiques il ne semble pas y avoir de transmission à l'Homme de *Q. fever*.

(*) Séance du 7 septembre 1953.

A 30 km Nord-Est de Casablanca (Maroc) dans la région où coule l'oued Nefifik, le Service des Eaux et Forêts a créé une forêt dont les essences dominantes sont les eucalyptus, les mimosas et les térébinthes, sur une superficie d'environ 4 000 m². Ce terrain est une réserve de chasse et le paccage y est interdit. Par suite de cette protection les lapins se sont multipliés de façon intense et on les voit détaler de toute part en parcourant la forêt. Celle-ci est un lieu de promenade apprécié des casablancais et les dimanches et jours de fête, nombreuses sont les familles qui y passent la journée. Ces promeneurs ont été frappés par la quantité extraordinaire de tiques qu'ils voient courir rapidement à terre et qu'ils retrouvent en nombre sur leurs vêtements. Ces tiques appartiennent à l'espèce *Hyalomma excavatum* représentées par des ♀ et ♂ non gorgés en nombre à peu près égal.

Les Hyalomma sont partout nombreux mais plus particulièrement abondants au voisinage des terriers de lapins où il est facile de les y capturer près de l'entrée. Leur broyat inoculé au Cobaye l'infecte et la maladie expérimentale réalisée, a toutes les caractéristiques de la *Q. fever* : courbe de température, présence de rickettsies, immunité croisée vis-à-vis d'une souche type de *Q. fever* entretenue par passage sur Cobaye et réactions d'agglutination et de déviation du complément positives.

D'où vient cette pullulation de Hyalomma? Il nous a paru évident qu'ils devaient se gorger à l'état larvaire et à l'état nymphal sur les lapins. Une battue effectuée dans ce but nous montra que ceux-ci étaient en effet intensément parasités par des nymphes de *H. excavatum*. Nous n'avons pas trouvé de larves, la saison étant trop avancée (août). Nous n'avons pas non plus trouvé d'adultes fixés sur les lapins mais avons très facilement pu faire gorger sur ceux-ci, au laboratoire des Hyalomma femelles récoltés à l'Oued Nefifik. Il apparaît donc que *H. excavatum*, tique à trois hôtes, évolue dans la région surtout sur le Lapin. En effet, il n'existe dans cette forêt ni animaux domestiques ni gros gibier pouvant servir de troisième hôte aux tiques adultes. D'autre part, les hérissons sur lesquels les Hyalomma peuvent se gorger à tous les stades sont trop peu nombreux pour jouer un rôle important.

Les nymphes récoltées sur les lapins s'étant montrées infectées, ce qui était à prévoir, il était fort probable que les lapins devaient être eux-mêmes infectés et constituer ce qu'il est convenu d'appeler un réservoir de virus.

Encore que ce rôle de réservoir de virus doit être limité au petit nombre de larves de Hyalomma non infectés par le passage transovulaire *R. burnetii* chez la ♀, il doit être retenu. Rappelons qu'actuellement on ne connaît que deux mammifères sauvages trouvés naturellement infectés : le bandicoot, *Isoodon torosus* Ramsay, marsupial de la famille des *Peramellidae*, en Australie [1], et le

---

(1) E.-H. DERRICK et D.-J.-W. SMITH, *Austr. J. Exp. Biol. and Med. Sc.*, 18, 1940, p. 99.

mérion, *Meriones shawi*, rongeur de la famille des Cricetidae, au Maroc ([2]). Il faut donc ajouter à cette courte liste, un troisième mammifère, voisin des rongeurs, l'*Oryctolagus cuniculus*, de l'ordre des Lagomorphes, famille des *Leporidae*.

Malgré l'invraisemblable abondance dans la forêt de Nefifik de *H. excavatum* infectés, il ne semble pas que cette tique joue un rôle pathogène. Si elle pique parfois l'Homme, elle n'a pas le temps de se gorger, ce qui lui demande au moins six jours. De plus, même si elle pouvait se montrer infectante par une piqûre souillée, elle ne provoquerait pas davantage une maladie du type clinique de la *Q. fever*. Nous avons en effet montré ailleurs ([3]), que *R. burnetii* inoculée par voie parentérale chez l'Homme, ne provoque qu'une très courte fièvre sans phénomènes pulmonaires. Le type clinique de la *Q. fever* ne pouvant être réalisé que par infection par voie muqueuse. Les tiques infectées provenant de la forêt de Nefifik et la rate de cobayes infectés expérimentalement avec leur virus n'ont d'ailleurs pas davantage provoqué du *Q. fever* au cours d'inoculations faites à l'Homme pour pyrétothérapie, mais simplement une légère et très courte réaction fébrile.

En résumé, en un lieu où se rencontrent en nombre immense des Hyalomma infectés de *Coxiella burnetii*, et où l'on observe l'infection très générale des lapins, il n'y a pratiquement pas de transmission de la *Q. fever* à l'Homme, ce qui confirme les données actuelles sur l'épidémiologie de cette maladie ([4]).

La séance est levée à 15 h 50 m.

L. B.

([2]) G. Blanc, L. A. Martin et A. Maurice, *Comptes rendus*, 224, 1947, p. 1673.
([3]) G. Blanc, J. Bruneau, R. Poitrot et B. Delage, *Bull. Acad. Méd.*, 132, 1948, p. 243.
([4]) E. H. Derrick, *The epidemiology of* Q fever (*Med. J. Australia*, 1953, p. 245).

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 21 SEPTEMBRE 1953.

PRÉSIDENCE DE M. ALBERT CAQUOT.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS
DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. **ALBERT PÉRARD**, qui a été le délégué de l'Union internationale de Physique pure et appliquée au Comité consultatif pour la définition du Mètre auprès du Comité international des Poids et Mesures, met l'Académie brièvement au courant des délibérations de ce Comité consultatif, dont la session s'est tenue du 15 au 17 septembre. Deux Notes aux *Comptes rendus* (1) ont exposé cette question du changement envisagé dans la définition de l'Unité de longueur.

Sur l'invitation du Président, M. R. H. Field, de nationalité canadienne, des correspondances échangées entre les membres du Comité consultatif, et des publications avaient préparé la session.

Les grands laboratoires nationaux de métrologie du monde entier, ainsi que les organismes internationaux intéressés à la question étaient représentés à cette réunion, et les spécialistes les plus qualifiés y étaient présents.

Dès le début, on a reconnu à la presque unanimité qu'il y aurait vraisemblablement grand intérêt à instituer comme étalon de longueur, au lieu de la barre actuelle de platine iridié tracée, une longueur d'onde lumineuse, non seulement en raison de la précision sensiblement plus élevée que l'on pourrait en attendre, mais aussi parce que l'étalon-longueur d'onde serait, sans aucun transport matériel, à la disposition des métrologistes du monde entier, et qu'aucun cataclysme ne pourrait risquer de provoquer sa destruction. Cependant des travaux restaient encore à exécuter avant que l'on puisse prendre une décision formelle.

La radiation donnant la longueur d'onde serait caractérisée par deux termes spectraux d'un atome, dont le spectre serait dépourvu de structure hyperfine, et ne serait soumis à aucune influence perturbatrice. Pour

---

(1) *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 284 et 364.

éviter les incertitudes dues à l'indice de l'air, la longueur d'onde serait celle de la propagation dans le vide.

Comme la moyenne des dernières déterminations absolues de la longueur d'onde de la raie rouge du cadmium dans l'air normal coïncide avec la valeur fournie par les expériences de Benoît-Fabry-Perot, on a proposé que ce soit cette valeur $0,643\,846\,96.10^{-6}$ m, qui serve éventuellement à opérer la transition. La réduction au vide serait effectuée au moyen de la formule adoptée à Rome en 1954 par la Commission mixte de Spectroscopie.

Quant au choix de la radiation-étalon à recommander, le Comité consultatif a estimé qu'il n'était pas encore suffisamment documenté pour se prononcer; et il a demandé aux grands laboratoires et au Bureau international des Poids et Mesures de poursuivre aussi activement que possible leurs travaux.

Enfin il est évident qu'une décision aussi grave que celle du changement de l'étalon fondamental de longueur ne peut être prise que par l'organisme le plus élevé de l'Institution internationale du Mètre, la Conférence générale des Poids et Mesures. Sauf cas de force majeure, celle-ci se réunit en fait tous les six ans. Sa prochaine session doit avoir lieu dans un an; et ce délai est beaucoup trop bref pour que, d'ici là, les expériences indispensables aient abouti à une conclusion, et que le Comité international prenne les dispositions d'exécution. Afin de ne pas reporter obligatoirement jusqu'en 1960 le changement envisagé, le Comité consultatif a suggéré que le Comité international sollicite de la Conférence de 1954 les pouvoirs nécessaires pour prescrire lui-même l'opération, dont la Conférence d'ailleurs s'est déjà montrée disposée à approuver le principe.

MÉCANIQUE ANALYTIQUE. — *Sur un théorème de M. Poincelot.*

Note de M. **Louis de Broglie**.

L'auteur commente un résultat récemment donné par M. Poincelot et montre comment on peut le retrouver par un autre raisonnement.

Dans une Note récente (1), M. P. Poincelot a obtenu, par un raisonnement d'optique géométrique, un résultat qui, transposé dans le langage de la Mécanique peut s'énoncer comme il suit : « si, dans un champ de force conservatif, il existe deux trajectoires dynamiquement possibles, infiniment voisines et correspondant à des énergies extrêmement peu différentes W et $W+\delta W$ qui, parties d'un même point A viennent se recouper en un point B, le temps du trajet de A en B est le même pour l'un et l'autre mouvements ».

(1) *Comptes rendus*, **237**, 1953, p. 382.

La démonstration de M. Poincelot repose sur l'emploi du principe de Fermat-Maupertuis suivant lequel quand on passe d'une trajectoire dynamiquement possible correspondant à une énergie W à une courbe variée infiniment voisine ayant les mêmes extrémités A et B, l'intégrale $\int_A^B p\, ds$, où p est la quantité de mouvement, est stationnaire quand on passe du mouvement réel au mouvement varié si l'on a soin de maintenir constante dans la variation l'énergie W. Soient alors C_1 et C_2 les deux trajectoires dynamiquement possibles qui, par hypothèse, vont de A en B. En appliquant le principe de Maupertuis à la trajectoire C_1 et en prenant C_2 comme courbe variée, on trouve au premier ordre,

$$\int_{C_1} p(\mathrm{W})\, ds = \int_{C_2} p(\mathrm{W})\, ds. \tag{1}$$

De même, en appliquant le principe de Maupertuis à la trajectoire C_2 et en prenant C_1 comme courbe variée, on trouve

$$\int_{C_2} p(\mathrm{W}+\delta\mathrm{W})\, ds = \int_{C_1} p(\mathrm{W}+\delta\mathrm{W})\, ds. \tag{2}$$

De (1) et de (2), on tire aisément par soustraction

$$\int_{C_1} \frac{\partial p}{\partial \mathrm{W}}\, \delta\mathrm{W}\, ds = \int_{C_2} \frac{\partial p}{\partial \mathrm{W}}\, \delta\mathrm{W}\, ds. \tag{3}$$

Or, aussi bien en Dynamique relativiste qu'en Dynamique newtonienne, la dérivée $\partial p/\partial \mathrm{W}$ est égale à l'inverse de la vitesse v le long de la trajectoire de sorte que (3) peut s'écrire

$$\int_{C_1} \frac{ds}{v} = \int_{C_2} \frac{ds}{v}, \tag{4}$$

ce qui montre que le temps du trajet de A en B est le même sur C_1 et sur C_2.

C'est bien le résultat de M. Poincelot.

Nous allons montrer qu'on peut retrouver cette conclusion en se servant du principe de moindre action sous la forme de Hamilton et de la formule de l'action variée.

Soient $P_0(x_0, y_0, z_0, t_0)$ et $P_1(x_1, y_1, z_1, t_1)$ deux points de l'espace-temps correspondant respectivement à deux points A et B de l'espace et à deux époques t_0 et t_1. Soit L une ligne d'Univers allant de P_0 à P_1 et représentant un mouvement dynamiquement possible. Le principe de Hamilton s'écrit

$$\delta \int d\mathrm{S} = 0, \qquad \text{avec} \qquad d\mathrm{S} = \mathrm{W}\, dt - \sum_{1}^{3}{}_{i}\, p_i\, dx_i. \tag{5}$$

La variation doit ici s'opérer sans maintenir l'énergie constante, mais en

maintenant fixes les points P_0 et P_1, c'est-à-dire les points A et B de l'espace et les époques t_0 et t_1.

Si nous considérons une ligne d'Univers « variée » L' allant de P_0 à un point P'_1 infiniment voisin de P_1, la formule de l'action variée nous donne

$$(6)\qquad \int_{L'} dS = \int_{L} dS + \left[W\,\delta t - \sum_i p_i\,dx_i \right].$$

δt et les δx_i étant les composantes du petit vecteur d'espace-temps $\overrightarrow{P_1 P'_1}$. Supposons que P'_1 dérive de P_1 par un déplacement parallèle à l'axe du temps de sorte que les δx_i soient nuls. Nous aurons

$$(7)\qquad \int_{L'} dS - \int_{L} dS = W\,\delta t \qquad (\delta t = \overline{P_1 P'_1}).$$

Supposons maintenant que L' soit la ligne d'Univers d'un autre mouvement dynamiquement possible et correspondant à une énergie $W + \delta W$ légèrement différente de W. Nous pourrons alors appliquer la formule de l'action variée en partant de L' et en passant à L, ce qui nous donnera en permutant dans la formule (7) les rôles de L et de L' et en y remplaçant W par $W + \delta W$ et δt par $-\delta t$.

$$(8)\qquad \int_{L} dS - \int_{L'} dS = -(W + \delta W)\,\delta t.$$

En additionnant (7) et (8), nous obtenons

$$(9)\qquad \delta W\,\delta t = 0$$

et comme δW n'est pas nul, $\delta t = 0$. Les points P_1 et P'_1 de l'espace-temps doivent donc coïncider et l'on peut écrire

$$(10)\qquad \delta t = \int_{C} \frac{ds}{v} - \int_{C'} \frac{ds}{v} = 0,$$

ce qui est encore le théorème de M. Poincelot.

Remarquons que l'hypothèse essentielle sur laquelle reposent les raisonnements, c'est qu'il existe dans le champ conservatif deux trajectoires de forme et d'énergies très voisines qui se coupent aux deux points A et B. On dit alors que A et B sont des « foyers cinétiques » conjugués. Cette notion de foyers cinétiques joue, on le sait, un grand rôle dans le problème suivant : *L'action, qui est toujours stationnaire, est-elle toujours minimum pour le mouvement réel?* (2).

(2) *Voir* H. Poincaré, *Les méthodes nouvelles de la Mécanique céleste*, Paris, Gauthier-Villars, 1899, t. III, p. 261 et suiv.

MÉCANIQUE. — *Expression généralisée du théorème de réciprocité.* Note (*) de M. **Gustavo Colonnetti**.

Le problème de l'équilibre élastique des corps a été étudié, jusqu'à ces derniers temps, comme si leurs déformations dépendaient exclusivement des forces extérieures appliquées.

Aujourd'hui nous savons bien que des états de coaction peuvent exister dans ce qu'on appelle habituellement l'état naturel du corps, (c'est-a-dire l'état d'équilibre en absence de toute sollicitation extérieure); états de coaction auxquels viennent ensuite se superposer les états de tension déterminés par l'intervention des forces appliquées.

Certaines généralisations s'imposent en conséquence, qui peuvent donner lieu à des remarques intéressantes. Tel est le cas du théorème de réciprocité dont nous allons nous occuper ici.

Nous désignerons, comme d'habitude (1), par

$$F_x,\quad F_y,\quad F_z \qquad \text{et} \qquad P_x,\quad P_y,\quad P_z,$$

les composantes des forces unitaires appliquées respectivement aux éléments de volume dV et aux éléments de surface dS du corps ;

$$\bar{\varepsilon}_x,\quad \bar{\varepsilon}_y,\quad \bar{\varepsilon}_z,\quad \bar{\gamma}_{yz},\quad \bar{\gamma}_{zx},\quad \bar{\gamma}_{xy},$$

les six composantes de la déformation non élastique (qu'elle soit d'origine thermique, ou plastique, ou imposée de toute autre manière) à laquelle est dû l'état de coaction ;

$$\varepsilon_x,\quad \varepsilon_y,\quad \varepsilon_z,\quad \gamma_{yz},\quad \gamma_{zx},\quad \gamma_{xy},$$

les six composantes de la déformation élastique déterminée par la double action des forces extérieures et des déformations imposées ;

$$\varphi,$$

l'énergie potentielle élastique unitaire, fonction quadratique et homogène des composantes de la déformation élastique ;

$$\sigma_x=\frac{\partial\varphi}{\partial\varepsilon_x},\qquad \sigma_y=\frac{\partial\varphi}{\partial\varepsilon_y},\qquad \sigma_z=\frac{\partial\varphi}{\partial\varepsilon_z},\qquad \tau_{yz}=\frac{\partial\varphi}{\partial\gamma_{yz}},\qquad \tau_{zx}=\frac{\partial\varphi}{\partial\gamma_{zx}},\qquad \tau_{xy}=\frac{\partial\varphi}{\partial\gamma_{xy}},$$

les six composantes de l'état de tension ;

$$u,\quad v,\quad w,$$

les composantes du déplacement du point x, y, z lors du passage du corps de

(*) Séance du 14 septembre 1953.

(1) G. Colonnetti, *Scienza delle Costruzioni*, Einaudi, Torino, 1953.

l'état primitif non déformé à l'état d'équilibre final ; composantes notoirement liées aux composantes de la déformation par les relations :

$$\varepsilon_x + \bar{\varepsilon}_x = \frac{\partial u}{\partial x}, \qquad \gamma_{yz} + \bar{\gamma}_{yz} = \frac{\partial w}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial z}$$

$$\varepsilon_y + \bar{\varepsilon}_y = \frac{\partial v}{\partial y}, \qquad \gamma_{zx} + \bar{\gamma}_{zx} = \frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial x}$$

$$\varepsilon_z + \bar{\varepsilon}_z = \frac{\partial w}{\partial z}, \qquad \gamma_{xy} + \bar{\gamma}_{xy} = \frac{\partial v}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial y}.$$

Prenons à présent en considération deux différents états d'équilibre du corps, dont les caractéristiques seront marquées respectivement par un ou par deux accents.

Et pour écrire l'équation générale de l'équilibre des forces qui caractérisent l'un quelconque de ces deux états, servons-nous (comme variations virtuelles) des déformations qui sont caractéristiques de l'autre état.

Nous obtiendrons ainsi les deux équations suivantes :

$$\int_V [F'_x u'' + F'_y v'' + F'_z w''] \, dV + \int_S [P'_x u'' + P'_y v'' + P'_z w''] \, dS$$
$$= \int_V [\sigma'_x(\varepsilon''_x + \bar{\varepsilon}''_x) + \sigma'_y(\varepsilon''_y + \bar{\varepsilon}''_y) + \ldots + \tau'_{xy}(\gamma''_{xy} + \bar{\gamma}''_{xy})] \, dV.$$

$$\int_V [F''_x u' + F''_y v' + F''_z w'] \, dV + \int_S [P''_x u' + P''_y v' + P''_z w'] \, dS$$
$$= \int_V [\sigma''_x(\varepsilon'_x + \bar{\varepsilon}'_x) + \sigma''_y(\varepsilon'_y + \bar{\varepsilon}'_y) + \ldots + \tau''_{xy}(\gamma'_{xy} + \bar{\gamma}'_{xy})] \, dV.$$

Si l'on tient compte que, φ étant une fonction quadratique,

$$\left(\frac{\partial \varphi}{\partial \varepsilon_x}\right)' \varepsilon''_x + \left(\frac{\partial \varphi}{\partial \varepsilon_y}\right)' \varepsilon''_y + \ldots + \left(\frac{\partial \varphi}{\partial \gamma_{xy}}\right)' \gamma''_{xy} = \left(\frac{\partial \varphi}{\partial \varepsilon_x}\right)'' \varepsilon'_x + \left(\frac{\partial \varphi}{\partial \varepsilon_y}\right)'' \varepsilon'_y + \ldots + \left(\frac{\partial \varphi}{\partial \gamma_{xy}}\right)'' \gamma'_{xy}$$

et que par conséquence

$$\int_V [\sigma'_x \varepsilon''_x + \sigma'_y \varepsilon''_y + \ldots + \tau'_{xy} \gamma''_{xy}] \, dV = \int_V [\sigma''_x \varepsilon'_x + \sigma''_y \varepsilon'_y + \ldots + \tau''_{xy} \gamma'_{xy}] \, dV$$

on pourra écrire d'une manière tout à fait générale

$$\int_V [F'_x u'' + F'_y v'' + F'_z w''] \, dV + \int_S [P'_x u'' + P'_y v'' + P'_z w''] \, dS$$
$$- \int_V [\sigma'_x \bar{\varepsilon}''_x + \sigma'_y \bar{\varepsilon}''_y + \ldots + \tau'_{xy} \bar{\gamma}''_{xy}] \, dV$$
$$= \int_V [F''_x u' + F''_y v' + F''_z w'] \, dV + \int_S [P''_x u' + P''_y v' + P''_z w'] \, dS$$
$$- \int_V [\sigma''_x \bar{\varepsilon}'_x + \sigma''_y \bar{\varepsilon}'_y + \ldots + \tau''_{xy} \bar{\gamma}'_{xy}] \, dV.$$

Voila l'expression la plus générale de la réciprocité entre différents états d'équilibre. Elle comprend naturellement comme des cas particuliers les théorèmes connus de la théorie classique de l'élasticité et de la théorie moderne des états de coaction.

AÉRODYNAMIQUE. — *Traînée d'une plaque plane avec alimentation du sillage.* Note (*) de M. **Léopold Escande.**

Le coefficient de traînée et les vibrations d'une plaque plane attaquée par un courant d'air sont notablement réduits par une alimentation convenable du sillage.

Une plaque rectangulaire, de longueur 1000 mm, de largeur 200 mm à bords à minces parois, est montée horizontalement, dans un plan vertical, entre deux panneaux verticaux, dans la veine d'expériences de la Soufflerie de Banlève (diamètre 2400 mm). La distance entre la plaque et l'extrémité aval des panneaux est 1 130 mm.

En allongement infini (jeu de 0,5 mm environ entre plaque et panneaux) on obtient la courbe (V, C_x) n° 1 de la figure 1 : la plaque est fortement secouée par les tourbillons du sillage (régime 1).

Si l'on supprime les panneaux, en opérant en veine libre, les vibrations disparaissent (régime 2) et le coefficient de traînée est fortement réduit (courbe 2 de la figure 1).

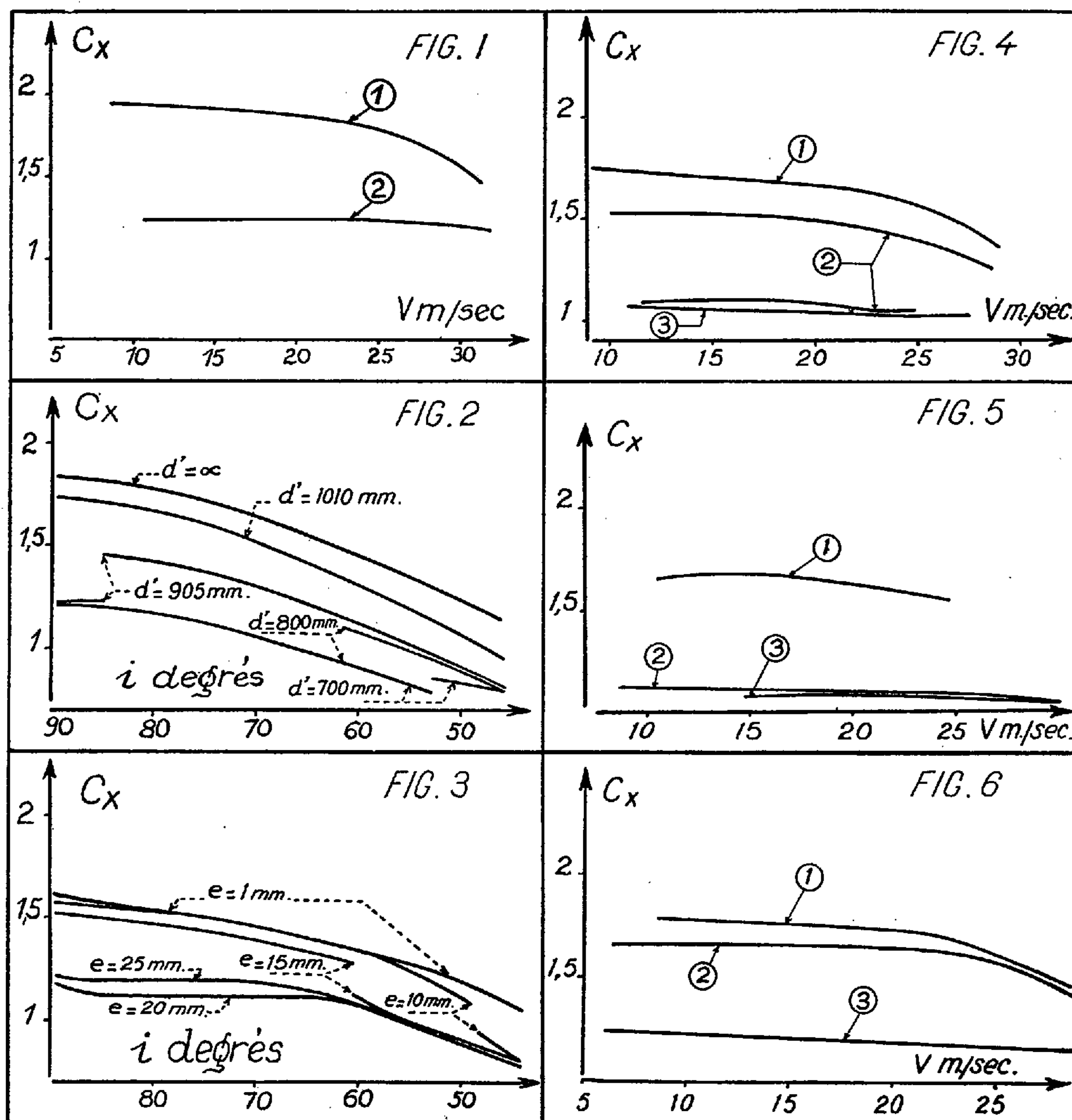
Dans certaines conditions, en établissant une liaison entre l'intérieur et l'extérieur du sillage, dans le cas des expériences entre panneaux, il est possible de passer du régime 1 au régime 2.

1° *Liaison établie par une planche verticale, de largeur* 140 *mm, placée à une distance* d' *à l'aval de la plaque et traversant toute la veine.* — On obtient le régime 1 ou le régime 2 suivant que d' est supérieur ou inférieur à 905 mm, le changement de régime se faisant de façon discontinue. Si l'on fait varier l'incidence i de la plaque, la distance d' correspondant au changement de régime diminue, au fur et a mesure que la plaque est attaquée plus obliquement comme le montrent les courbes (i, C_x) de la figure 2, correspondant à une vitesse $V = 23,5$ m/sec.

2° *Liaison par écartement latéral entre plaque et panneaux.* — Le passage du régime 1 au régime 2 pour toutes les incidences exige un espacement e entre la plaque et chacun des panneaux au moins égal à 20 mm comme on le voit sur la figure 3, reproduisant les courbes (i, C_x) relatives à diverses valeurs de e et à une même vitesse $V = 27$ m/sec.

(*) Séance du 14 septembre 1953.

3° *Liaison par trous percés dans la plaque.* — La plaque ($i = 90°$) est percée de cinq trous circulaires, de diamètre Φ, régulièrement espacés. Les courbes (V, C_x) numérotées 1, 2, 3, sur la figure 4, correspondent respectivement aux trois valeurs de $\Phi = 50$ mm, 60 mm, 70 mm. La courbe 1 carac-



térise le régime 1 et la courbe 3 le régime 2; avec $\Phi = 60$ mm, on est d'abord en régime 1, puis, pour $V = 27$ m/sec, le régime 2 apparaît et se maintient, que V croisse ou décroisse.

On peut également remplacer les trous précédents par deux trous latéraux rectangulaires, de 70 mm de hauteur, placés à 20 mm des extrémités de la plaque et d'une largeur $l = 30$ mm (courbe 1, *fig.* 5), $l = 40$ mm (courbe 2, *fig.* 5) ou $l = 50$ mm (courbe 3, *fig.* 5). Avec $l = 50$ mm on a, en permanence, le régime 2.

4° *Liaison par rebords latéraux.* — Deux cornières sont placées verticalement, sur toute la hauteur des panneaux, et forment une saillie de hauteur h, à une distance d derrière la plaque. Avec $h = 20$ mm et $d = 7$ mm ou 5 mm (courbes 1 et 2, *fig.* 6) le régime 1 subsiste, mais avec $h = 30$ mm et $d = 7$ mm, le régime 2 est obtenu en permanence, (courbe 3, *fig.* 6).

M. **Thomas Wallace** adresse en hommage à l'Académie un Ouvrage intitulé : *The annual Report of the Agricultural and Horticultural Research Station,* à Long Ashton, Bristol, dont il est le Directeur, pour lequel il a écrit une *Introduction.*

M. **Aimé Coutagne** adresse en hommage à l'Académie le texte polycopié de son discours de réception à l'Académie des sciences, arts et belles-lettres de Lyon intitulé : *La Montagne, la Poésie et la Science. A la mémoire de Pierre Termier.*

DÉSIGNATIONS.

M. **André Danjon** est désigné pour représenter l'Académie aux Cérémonies commémoratives qui auront lieu à Perpignan, le 8 octobre 1953, à l'occasion du Centième anniversaire de la mort de **François Arago**.

M. **Albert Portevin** représentera l'Académie à l'inauguration, le 19 octobre 1953, de l'**Exposition du Platine**, organisée à Londres par « The Institution of Metallurgists ».

CORRESPONDANCE.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° *Proceedings of the Seventh Pacific Science Congress of the Pacific Science Association, held at Auckland and Christchurch, New Zealand, 2nd February to 4th March,* 1949. Vol. V. *Botany.*

2° *Educational Activities for industrial Statistics in Japan.* Report to 28 Session of the International Statistical Institute, Rome, 1953, by Ken-ichi Koyanagi.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur quelques théorèmes concernant la convexite des moyennes d'une classe des fonctions sousharmoniques.* Note de M. **Alexandre Dinghas**, présentée par M. Jacques Hadamard.

Nous dirons que la fonction réelle et uniforme $u = u(\mathrm{P})$ d'un point

$$\mathrm{P} = \mathrm{P}(x_1, \ldots, x_n)$$

d'un demi-espace euclidien $\mathrm{H}^n = \mathrm{E}(x_1 > 0)$ est une fonction de la classe (L), si elle remplit les conditions suivantes :

1° Condition de Lindelöf

$$(1) \qquad \overline{\lim_{\mathrm{P}\to\mathrm{Q}}}\, u(\mathrm{P}) \leqq 0 \qquad [\mathrm{Q} \in \mathrm{E}(x_1 = 0)].$$

2° La fonction est dans le voisinage de tout point de l'ensemble $\mathrm{E}(u \geqq 0)$ deux fois différentiable et vérifie en chaque point du sous-ensemble

$$\mathrm{E}_1 = \mathrm{E}(u > 0)$$

l'inégalité

$$(2) \qquad \Delta u \geqq c\, u,$$

Δ désignant le Laplacien de R^n et c étant une fonction continue non négative dans H^n.

3° L'ensemble E_1 est non vide.

Nous considérons maintenant la demi-sphère

$$(3) \qquad x_1^2 + \ldots + x_n^2 = r^2 \qquad (x_1 > 0),$$

et nous posons

$$\mathrm{E}_r = \mathrm{E} \cap \mathrm{S}_r, \qquad x_1 = r\cos\varphi, \qquad \psi(\mathrm{P}) = \overset{+}{u}(\mathrm{P}) : \cos\varphi.$$

On démontre que pour la classe (L) la fonction ψ est une fonction bornée sur S_r.

Alors en introduisant les moyennes

$$(4) \qquad m_k(r) = \left\{ \int_{\mathrm{E}_r} \psi^{2k}(\mathrm{P}) \cos^2\varphi \, d\omega_n \right\}^{1:k} \qquad (k \geqq 1)$$

$d\omega_n$ étant l'élément de surface de la sphère-unité $\xi_1^2 + \ldots + \xi_n^2 = 1$, on peut démontrer les théorèmes suivants :

Théorème 1. — *Pour toute fonction de la classe* (L) *les expressions* $m_k(r) r^{n-2}$ *sont pour chaque valeur de* k *des fonctions convexes de* r^n. *En particulier l'expression* $m_k^{1/2}(r) : r$ *est une fonction positive non décroissante de* r.

Théorème 2. — *Les fonctions* $m_k^{1/2}(r) : r$ *sont des fonctions convexes de* $1 : r^n$.

THÉORÈME 3. — $M_1(r)$ *désignant le maximum (fini) de* $\psi(P)$ *sur* S_r, *la fonction* $M_1^2(r)r^{n-2}$ *est une fonction convexe de* r^n. *En particulier le rapport* $M_1(r) : r$ *est une fonction positive et non décroissante de* r.

Le théorème 3 appliqué sur la fonction $\log|f(z)|$, $f(z)$ étant régulière dans le demi-plan $x > 0$, approfondit le théorème classique de Phragmen et Lindelöf en précisant que le carré de la fonction

$$M_1(r) = \max\left\{ \overset{+}{\log} |f(r e^{i\varphi})| : \cos\varphi \right\}$$

est une fonction convexe de r^2 et que par conséquent l'expression $M_1(r) : r$ tend pour $r \to \infty$, vers une limite plus grande que zéro.

Je reviendrai sur ces questions en donnant des démonstrations détaillées, en approfondissant en même temps d'autres problèmes, dans un travail qui sera publié prochainement.

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Écoulement isentropique plan d'un fluide compressible*. Note de M. **ROBERT LEGENDRE**, présentée par M. Maurice Roy.

I. Les équations de l'écoulement plan d'un fluide compressible peuvent être établies rapidement de la manière suivante :

Si $L_0 V_0 \rho_0$ désignent une longueur, une vitesse et une masse spécifique de référence, la différentielle $L_0\, dz$ de l'affixe $L_0 z$ s'exprime, par définition de potentiel $L_0 V_0 \varphi$ et de la fonction de courant $L_0 V_0 \rho_0 \psi$ par :

$$dz = e^{i\theta}\left[\frac{V_0}{V}\, d\varphi + i\,\frac{\rho_0 V_0}{\rho V}\, d\psi\right], \tag{1}$$

où θ est l'inclinaison de la vitesse, V l'intensité de la vitesse et ρ la masse spécifique.

La différentielle dz n'est exacte que si :

$$\frac{\rho_0 V_0}{\rho V}\,\theta_\varphi = -\left(\frac{V_0}{V}\right)_\psi \tag{2}$$

et si :

$$\frac{V_0}{V}\,\theta_\psi = \left(\frac{\rho_0 V_0}{\rho V}\right)_\varphi, \tag{3}$$

et la loi de compressibilité isentropique fait de $\rho_0 V_0/\rho V$ une fonction de V_0/V qu'il est commode de définir paramétriquement :

$$\frac{V}{V_0} = f(\sigma); \qquad \frac{\rho_0 V_0}{\rho V} = f_\sigma; \qquad \sigma = \int \frac{\rho V}{\rho_0 V_0}\, d\left(\frac{V_0}{V}\right). \tag{4}$$

Alors

$$dz = e^{i\theta}[f\, d\varphi + i f_\sigma\, d\psi],$$

$$\theta_\varphi = -\sigma_\psi, \tag{2 bis}$$

$$f\theta_\psi = f_{\sigma\sigma}\sigma_\varphi. \tag{3 bis}$$

Et, en échangeant fonctions et variables :

$$(2\ ter)\qquad \psi_\sigma = -\varphi_\theta,$$

$$(3\ ter)\qquad f\varphi_\sigma = f_{\sigma\sigma}\psi_\theta.$$

2. Il existe une famille de solutions définies par φ, ψ parties réelles de Φ, Ψ définies par :

$$(5)\qquad \Phi = \int_C - F(t)\, M_{\sigma u}\, du$$

$$(6)\qquad \Psi = \int_C F(t)\, du$$

$$(7)\qquad t = \theta + M_u$$

C est un contour du plan de la variable u ;

$M(\sigma, u)$ est une solution de l'équation :

$$(8)\qquad M_{\sigma\sigma}M_{uu} - M_{\sigma u}^2 = \frac{f_{\sigma\sigma}}{f}$$

dont la dérivée $M_{\sigma\sigma}$ est uniforme sur C ;

$F(t)$ est une fonction analytique de t uniforme sur C.

Le contour C enferme des singularités convenables de F et M pour que Φ et Ψ ne soient pas identiquement nuls.

La vérification de (2 *ter*) est immédiate.

La relation (3 *ter*) résulte de :

$$f_{\sigma\sigma}\Psi_\theta - \Phi_\sigma = \int_C \left[F M_{\sigma\sigma u} + F_t\left(\frac{f_{\sigma\sigma}}{f} + M_{\sigma u}^2\right)\right] du = \int_C \frac{d}{du}(F M_{\sigma\sigma})\, du.$$

3. L'équation (8) admet une solution définie par la série :

$$M = a_0 + a_1 u + a_2 u^2 + \ldots$$

où les coefficients a sont des fonctions de σ déterminées par récurrence à partir des deux premiers :

$$2a_{0\sigma\sigma}a_2 - a_{1\sigma}^2 = \frac{f_{\sigma\sigma}}{f}$$

$$6a_{0\sigma\sigma}a_3 + 2a_{1\sigma\sigma}a_2 - 4a_{1\sigma}a_{2\sigma} = 0$$

$$12a_{0\sigma\sigma}a_4 + 6a_{1\sigma\sigma}a_3 + 2a_{2\sigma\sigma}a_2 - 6a_{1\sigma}a_{3\sigma} - 4a_{2\sigma}^2 = 0.$$

Il peut être préférable de rechercher des solutions particulières telles que :

$$g = fe^{\int \frac{d\sigma}{f^2 \int \frac{d\sigma}{f^2}}}; \qquad u = \sqrt{(\alpha f + \beta g)(\gamma f + \delta g)}\cos S;$$

$$M = \sqrt{(\alpha f + \beta g)(\gamma f + \delta g)}\left[\cos S\left(S + \frac{i}{2}\, ln\, \frac{\alpha f + \beta g}{\gamma f + \delta g}\right) - \sin S\right],$$

où α, β, γ, δ sont des constantes.

4. Pour une valeur constante de t, une solution de (8) fournit une solution de (2 *ter*) et (3 *ter*)

$$\Phi = -M_\sigma; \qquad \Psi = u;$$

et, par superposition intégrale :

$$\Phi = \int_{t_0}^{t_1} M_\sigma F_t\, dt; \qquad \Psi = -\int_{t_0}^{t_1} u F_t\, dt.$$

Une intégration par parties établit l'équivalence avec la solution précédemment établie, mais permet de lever les restrictions relatives à l'uniformité de $F(t)M(\sigma\sigma)$ et au choix d'un contour fermé.

5. La présente Note généralise des résultats d'une Note précédente [1], qui se limitait à la loi particulière de compressibilité telle que $f_{\sigma\sigma}/f$ soit une fonction homographique de σ.

HYDRAULIQUE. — *Application de la transformation de Schwartz-Cristoffel à l'étude d'un écoulement souterrain.* Note de M. **Pierre Guevel**, présentée par M. Charles Camichel.

Étude du mouvement plan d'infiltration sous un barrage comportant une ligne de palplanches.

Le barrage, muni d'un parafouille DE, repose sur un terrain perméable homogène limité par un substratum horizontal imperméable (*fig.* 1).

1. Nous appliquons la transformation de Schwartz au contour ABCDEF de la figure (2). La correspondance entre le domaine D du plan $Z = X + iY$ et le demi plan supérieur de la variable t, limité par l'axe réel, est définie par la fonction de transformation

$$Z = \int \frac{t-1}{t\sqrt{(t-a)(t-b)}}\, dt \tag{1}$$

soit

$$Z = \operatorname{Log}\left[2t - (b+a) + 2\sqrt{(t-a)(t-b)}\right] + \frac{1}{\sqrt{ab}}\operatorname{Log}\left[\frac{\sqrt{(t-a)(t-b)} + \sqrt{ab}}{t} - \frac{a+b}{2\sqrt{ab}}\right] + C. \tag{2}$$

La transformation (2) permet l'étude du cas général correspondant à la figure (1). Nous allons exposer les résultats que nous avons obtenus en effectuant les calculs dans l'hypothèse où la ligne d'appui du barrage ne comporte pas de décrochement : les points D et F sont alors confondus. On a alors $ab = 1$.

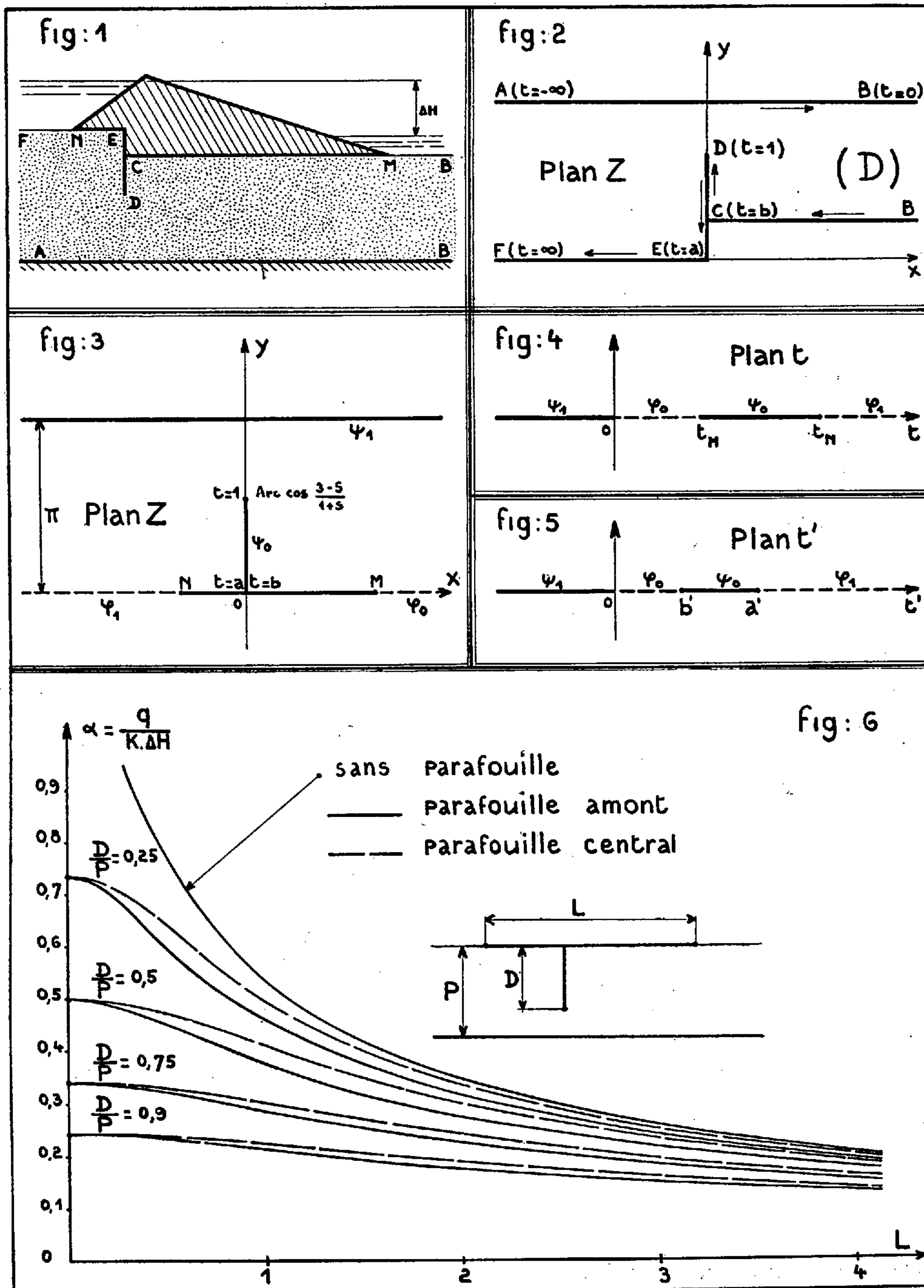
---

(1) *Comptes rendus*, **231**, 1950, p. 1419.

En posant $2s = a + b$, la formule (2) devient

$$(3) \qquad (1 + s)\,\mathrm{ch}\,Z = t + \frac{1}{t} - (s - 1).$$

Pour avoir la profondeur de la palplanche, nous calculons Z pour $t = 1$.



Nous obtenons

$$\cos Y = \frac{3 - s}{1 + s}. \tag{4}$$

Les figures (3) et (4) indiquent les correspondances entre le plan Z et le plan t de certaines lignes équipotentielles et lignes de courant caractérisant l'écoulement.

2. Lorsque la palplanche n'est pas complétée par un radier [MC = o et NE = o sur la figure (1)] une transformation de la forme (3)

$$(1 + s')\,\mathrm{ch}\,Z' = t' + \frac{1}{t'} - (s' - 1) \tag{3'}$$

donne dans le plan t' un profil indiqué sur la figure (5) semblable à celui de la figure (4).

Si nous faisons subir à ce dernier une similitude k telle que

$$k t_M k t_N = 1 \tag{5}$$

les profils (4) et (5) coïncident si l'on choisit

$$2s' = k(t_M + t_N) \tag{6}$$

3. Nous avons appliqué la transformation de la forme (3) pour comparer l'écoulement sous un barrage muni d'un parafouille à l'écoulement autour d'une simple palplanche dont les caractéristiques ont été définies dans les travaux de M. Sauvage de Saint Marc [1].

L'enfoncement relatif dans la couche perméable de la palplanche du profil de comparaison sera

$$m = \frac{\mathrm{Arc}\cos\dfrac{3 - s'}{1 + s'}}{\pi}. \tag{7}$$

Les abaques de la figure (6) indiquent les variations du coefficient de débit en fonction de la longueur du radier, pour différentes valeurs de l'enfoncement du parafouille, celui-ci étant placé soit à l'amont, soit au centre du barrage.

Le calcul du potentiel en un point du radier se conduit d'une manière analogue et permet la détermination des sous-pressions.

ASTROPHYSIQUE. — *Quelques résultats sur le spectre de la lumière du ciel nocturne.* Note (*) de M. **Daniel Barbier**, présentée par M. Jean Cabannes.

1. *Région* 5 000-3 000 Å. — Depuis l'étude publiée en 1947 [1] j'ai obtenu un assez grand nombre de spectrographies de cette région du spectre de la

(1) *Houille blanche*, 1947, p. 132.

(*) **Séance du 27 juillet 1953.**

(1) D. Barbier, *Ann. Astrophys.*, **10**, 1947, p. 47 et 141.

lumière du Ciel nocturne. L'emploi de plaques photographiques plus sensibles a permis de réduire la largeur de la fente du spectrographe et quelques détails de structure apparaissent dans les bandes et permettent de préciser les identifications.

D'une manière générale, l'identification des *bandes de Herzberg* de O_2, due à M. J. Dufay ([2]), est confirmée. Leur maximum d'intensité se produit pour $K = 5$ (ou à la rigueur $K = 7$) ([3]). Toutefois la bande 3318 identifiée antérieurement avec la bande 5,6 de ce système a un contour très différent des autres bandes, elle n'appartient donc pas au système; l'identification des quelques bandes faibles situées autour de cette bande dans le diagramme $v'v''$ n'est plus assurée.

L'identification des *bandes de Vegard Kaplan* de N_2 doit être abandonnée. Les contours des deux principales radiations attribuées à ce système 4166 et 4416 Å sont très différents entre eux et ne ressemblent en rien au contour des bandes de Vegard Kaplan observé dans l'aurore polaire ([4]). Le fait que les intensités des bandes provenant d'un même niveau supérieur et aboutissant à des niveaux inférieurs différents ne soient pas proportionnelles dans l'aurore et dans le ciel nocturne, signalé par Pearse avait d'ailleurs jeté un premier doute sur cette identification.

Il semble que les contours des bandes 3263, 3318 et 4416 présentent certaines analogies. Le contour de la bande 3908 est variable et parfois il est tout à fait celui qu'on peut attendre de la bande 0,0 de N_2^+ à 3914 et parfois il ressemble à celui des trois bandes qui viennent d'être citées. L'attribution à N_2^+ de la bande 3908 a été envisagée récemment par M. Dufay et par Meinel (travaux en cours de publication).

Les radiations 3284 et 3424 Å sont particulièrement fines.

La suggestion d'un système γ pouvant être un système inconnu de CO ne peut être retenue comme l'a précisé G. Herzberg ([5]). Le nouveau spectre ${}^1\Sigma_u^- - {}^3\Sigma_g^-$ de O_2 découvert récemment par Herzberg ([5]) rend compte, comme cet auteur l'a montré, d'un grand nombre de bandes non identifiées du ciel nocturne. Plusieurs radiations attribuées précédemment aux bandes de Vegard Kaplan appartiennent vraisemblablement à ce système ainsi que la radiation 3318.

2. *Région* 6500-5000 Å. — Les spectres obtenus dans cette région n'ont pas encore été discutés en détail, mais il convient de signaler dès maintenant l'observation curieuse suivante :

([2]) *Ann. Géoph.*, 3, 1947, p. 1.

([3]) D'après l'étude de la structure des bandes par G. Herzberg (*Canad. J. Phys.*, 30, 1952, p. 185).

([4]) D. Barbier et D. R. Williams, *J. Geoph. Research*, 55, 1950, p. 401.

([5]) *Canad. J. Phys.*, 31, 1953, p. 657.

Un spectre obtenu au début de juin 1951 avec 16 h de pose (dont 8 h par ciel couvert) avec un spectrographe à un prisme de flint ouvert à F/0,65 montre une radiation très intense (presque comparable à λ 6363 de [OI]) dont la longueur d'onde est de 6160 Å. Le spectrogramme ne montre par ailleurs aucune autre particularité remarquable. On pourrait penser identifier cette radiation avec le doublet du sodium 6154-6161 mais dans ce cas le doublet 5683-5688 devrait avoir une intensité comparable; or, si l'enregistrement microphotométrique du spectre montre qu'il est possible qu'une radiation se trouve à 5685 Å, son intensité est très faible, la raie se dégageant à peine de la granulation de la plaque (elle est d'ailleurs invisible autrement que sur l'enregistrement et par suite douteuse). Aucun des autres spectres obtenus jusqu'ici ne montre avec certitude la radiation 6160.

La bande (7,1) du spectre de Meinel de OH qui est ordinairement masquée par la forte raie 5577 de [OI] a été photographiée au moyen d'un spectrographe à quatre prismes de flint ouvert à F/2 en 74 h de pose. Elle ne présente aucune particularité remarquable.

Ces observations seront discutées par la suite d'une manière plus complète.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur la localisabilité des corpuscules dans les noyaux et les cortèges électroniques des atomes et des molécules.* Note de M. **Raymond Daudel**, présentée par M. Louis de Broglie.

Par l'étude de la localisabilité des corpuscules d'un système on précise la signification géométrique de la notion de couche dans les noyaux et leur cortège ainsi que la nature de la liaison chimique dans les molécules.

Généralités. — Nous dirons qu'une famille de fonctions f_i de un ou plusieurs points de l'espace (et normées) est localisée avec une précision au moins égale à ε lorsqu'on peut trouver une décomposition de cet espace en domaines (ou loges) V_i ne se recouvrant pas et tels que

$$\int_{V_i} |f_i|^2 \, d\tau \geqq 1 - \varepsilon.$$

Admettons que l'on puisse représenter une fonction d'onde associée à un système de corpuscules à l'aide d'une expression du type

$$\Psi(x_1, \omega_1, \tau_1, \ldots, x_n, \omega_n, \tau_n) = \text{dét} f_A(x_1)\sigma_{A_1}(\omega_1)\zeta_{A_1}(\tau_1)\ldots f_N(x_n)\sigma_{N_n}(\omega_n)\zeta_{N_n}(\tau_n),$$

où les fonctions f_i sont des fonctions localisées avec une précision au moins égale à ε et où les fonctions σ_{ij} et τ_{ij} sont respectivement les fonctions de spin et de spin isotopique.

Nous dirons que la loge V_i présente le caractère $(\pm)$ $(\pm$ ou o) si f_i se trouve associée à un groupe de fonctions σ_{ij} et τ_{ij} non nulles pour la valeur $\pm h/4\pi$ du spin et la valeur $\pm e$ ou o de la charge; nous désignerons par (a, b) le groupe des deux symboles notant un caractère. Il est clair qu'une même loge peut présenter plusieurs caractères distincts.

On démontre alors sans peine que *la probabilité pour que l'on trouve dans une loge de caractères* (a, b) *un corpuscule et un seul de spin a et de charge b est supérieure ou égale à* $(1 - p\varepsilon)$ *s'il y a p loges présentant ce même caractère.*

Si ε est très petit, chaque loge du système contiendra *très souvent* autant de corpuscules qu'elle possède de caractères distincts, spin et charge de ces corpuscules étant réglés par ces caractères.

Si l'on admet qu'il en est ainsi pour les noyaux et les cortèges électroniques des atomes et des molécules on voit que :

1° On pourra décomposer l'espace des atomes et des molécules en petits volumes fixes et contenant le plus souvent un électron α, un électron β ou à la fois un électron α et un électron β.

2° On pourra décomposer l'espace des noyaux en petits volumes fixes contenant le plus souvent un proton α, un proton β, un neutron α, un neutron β ou la réunion d'un exemplaire de plusieurs ou même de toutes ces catégories de corpuscules; dans ce dernier cas la loge contiendra tous les éléments d'une particule α.

Cortège des atomes. — Dans le cas du cortège des atomes les fonctions hybrides de Pauling permettent la meilleure représentation de ce type, au moins pour les petits atomes (ε = quelques pour-cent). Les loges se placent sur des couches concentriques au noyau et partagent souvent l'espace de chaque couche ainsi définie aussi symétriquement que possible. On peut montrer que les limites de ces couches correspondent, en général à des minima de la densité électronique radiale, ce qui justifie l'emploi de cette fonction pour donner une définition de la notion de couche [1].

Cortège des molécules. — Dans le cas des molécules on peut également résoudre le problème en utilisant les orbitales équivalentes de Lennard Jones [2] ou quand elles manquent, les orbitales les plus localisées [3]. Les loges qui se placent dans les régions de liaison [4] constituent des loges de liaison. Si l'ensemble des loges de liaison voisines de deux noyaux A et B se situent entre ces noyaux, la liaison A B est dite *à n électrons* si le nombre total des électrons de ces loges est le plus souvent égal à *n*. Si certaines loges de liaison s'étendent au voisinage de plus de deux noyaux, elles ne contribuent que *partiellement* à

(1) R. DAUDEL, *Comptes rendus*, **235**, 1952, p. 886.
(2) LENNARD JONES et POPLE, *Proc. Roy. Soc.*, A**202**, 1950, p. 166.
(3) R. DAUDEL, *Comptes rendus*, **236**, 1953, p. 1036.
(4) *Voir* (1).

chaque liaison entre chaque paire de noyaux. On obtiendra une excellente *notation* de la molécule en marquant dans chaque loge la position moyenne des électrons α et β. La valeur des plus faibles ε pouvant caractériser chaque loge donne une idée de sa localisation. Le caractère de *localisation* d'une liaison dépend donc des ε associés aux loges constituant cette liaison.

Cas des noyaux. — Dans le cas des noyaux le manque d'informations précises sur les fonctions radiales rend le problème plus difficile. Mais puisque l'on peut utiliser les mêmes fonctions angulaires que dans le cas de l'atome, une partie des conclusions au moins doit être valable. On discutera ce point ultérieurement.

Conclusion. — Le point de vue développé ici n'est pas sans lien avec celui de la configuration la plus probable qui a fait récemment l'objet de nombreuses recherches [5]. Mais au lieu de tenir compte d'une seule configuration qui bien que la plus probable peut être, dans l'ensemble, de faible importance, on cherche au contraire ici à tenir compte de la majorité des configurations.

MÉCANIQUE ONDULATOIRE. — *Transformations conformes en mécanique ondulatoire.* Note (*) de M. **Robert Faure**, présentée par M. Louis de Broglie.

Dans cette Note on montre que l'utilisation des transformations conformes permet de lier les valeurs propres de certains champs plans, en particulier les valeurs propres de l'oscillateur et de l'atome plans.

L'équation d'onde relative aux fonctions propres pour un point matériel mobile dans un plan fixe Ox, Oy, Ox et Oy axes rectangulaires est, m étant la masse du point

$$(E_1) \qquad \frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial y^2}+\frac{8\pi^2 m}{h^2}[E-U(x, y)]\psi=0,$$

le point $M(x, y)$ correspond au point $P(X, Y)$ par la transformation $T(z, Z)$. $z=x+iy=f(Z)$, $Z=X+iY$, $f(Z)$ fonction analytique de Z.

L'équation d'onde (E_1) devient après la transformation

$$(E_2) \qquad \frac{\partial^2\psi}{\partial X^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial Y^2}+\frac{8\pi^2 m}{h^2}(E-U)\left[\left(\frac{\partial x}{\partial X}\right)^2+\left(\frac{\partial y}{\partial X}\right)^2\right]\psi=0.$$

Nous obtiendrons une équation d'onde si l'expression

$$(E-U)\left[\left(\frac{\partial x}{\partial X}\right)^2+\left(\frac{\partial y}{\partial X}\right)^2\right]$$

---

(5) *Voir* R. Daudel et C. Vroelant où l'on trouvera la bibliographie et C. Vroelant, *Comptes rendus*, **236**, 1953, p. 1887 et 2504.

(*) Séance du 14 septembre 1953.

peut être assimilée à une expression du type $V(X, Y)-h$ c'est-à-dire si $U[(\partial x/\partial X)^2+(\partial y/\partial X)^2]=h$ (h const.). Or $(\partial x/\partial X)^2+(\partial y/\partial X)^2=|f'(Z)|^2$. La transformation s'obtiendra en effectuant la transformation définie par $|f'(Z)|=|h|/\sqrt{|u|}$ ce qui n'est possible que si $\operatorname{Log} U$ est une fonction harmonique de x et y.

Dans ces conditions, si l'on pose $F(X, Y)=|f'(Z)|^2$ l'expression obtenue étant du type $-h+EF(X, Y)$ le problème des valeurs propres relatif à la fonction $F(X, Y)$ pourra, dans certains cas, être ramené au problème correspondant pour la fonction $U(x, y)$.

Un exemple est celui de l'atome plan, c'est-à-dire du système formé par un électron attiré par un proton, l'un et l'autre étant dans un plan fixe, le centre d'attraction étant l'origine des coordonnées.

L'équation est

$$(E_1) \qquad \frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial y^2}+\frac{8\pi^2 m}{h^2}\left(\frac{\alpha}{\sqrt{x^2+y^2}}+\beta\right)\psi=0 \qquad (\alpha,\ \beta=\text{const.}).$$

La transformation $z=Z^2$ la transforme en l'équation d'onde de l'oscillateur plan

$$(E_2) \qquad \frac{\partial^2\psi}{\partial X^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial Y^2}+\frac{8\pi^2 m}{h^2}(4\alpha+4\beta(X^2+Y^2))\psi=0,$$

$\alpha=e^2$, e charge électrique du proton, β joue le rôle de l'énergie dans (E_1), dans (E_2) 4α et 4β jouent les rôles de l'énergie et de la constante d'attraction. La transformation $X=\lambda X_1$, $Y=\lambda Y_1$, donne l'équation (E_3)

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial X_1^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial Y_1^2}+\frac{8\pi\, 2m}{h^2}(4\lambda^2\alpha+4\lambda^4\beta(X_1^2+Y_1^2))\psi=0.$$

On peut poser $4\lambda^2\alpha=E_2$ énergie oscillateur plan $4\lambda^4\beta=-K/2$, K constante d'attraction, K positif.

L'élimination de λ donne $E_1=-8\pi^2 m e^4/n^2h^2$ (n entier) en supposant connue l'intégration de l'oscillateur plan. L'intégration directe de l'équation (E_1) montre que n doit être impair.

On peut le voir directement (E_2) étant supposée intégrée. On a

$$\Psi(x, y)=\Psi(X, Y)=e^{-\frac{2\pi m\omega}{h}(X^2+Y^2)}H_k(X)\,H_j(Y), \qquad \omega=\frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{K}{m}},$$

H_k et H_j sont des polynomes de Hermite de degré k et j de même parité que leurs degrés. Or $\Psi(x, y)=\Psi(X, Y)=\Psi(-X, -Y)$ d'où $k+j=2N$; par suite $n=k+j+1=2N+1$. On remarque que la transformation ne fournit que les valeurs négatives de l'énergie.

Les résultats obtenus peuvent être généralisés aisément pour des potentiels fonctions monomes uniquement de la distance $r=OM$. Soient

$$u_1(r)=K_1 r^{n_1}, \quad u_2(r)=K_2 r^{n_2}.$$

On peut lier les valeurs propres de l'un et l'autre problème si

$$\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2} = -\frac{1}{2}.$$

En tenant compte, s'il y a lieu, des nombres négatifs, on constate qu'entre les énergies E_1 et E_2 existe la relation

$$(E_2)^{\frac{n_2+2}{2}} \times E_1 = \left(\frac{n_2+2}{2}\right)^{n_2} \times K_2 \times (K_1)^{\frac{n_2+2}{2}}$$

Il y a lieu de vérifier que la fonction Ψ correspondant aux énergies E_1 et E_2 est bien définie et de carré sommable dans les deux plans xy et XY.

PHYSIQUE GÉNÉRALE. — *A propos de l'application à la physique de la méthode des moindres carrés.* Note de M. **Pierre Vernotte**, présentée par M. Albert Pérard.

Pour appliquer correctement la méthode des moindres carrés à la recherche de la relation entre un phénomène x et un phénomène y, il faut l'appliquer séparément à une loi $x(t)$ et à une loi $y(t)$ exprimées en fonction d'un paramètre.

Nous avons indiqué que si imaginer les grandes théories et concevoir les expériences propres à les asseoir était grande œuvre pour le physicien, l'exécution de ces expériences, malgré sa difficulté possible, restait d'un ordre bien inférieur, car elle n'exigeait que la solution, peut-être méritoire mais enfin purement matérielle, de problèmes seulement techniques; et l'observation quotidienne le confirme bien. L'autre moitié de la physique est au contraire l'interprétation des mesures, puisque c'est elle qui doit permettre les conclusions, conclusions qui nécessairement dépasseront la donnée expérimentale, et dont l'objectivité éventuelle sera tirée des recoupements futurs éloignés qu'elles auront permis, trop inattendus pour être l'effet du hasard; ce qui ne sera possible que si elles ne contiennent que le minimum d'arbitraire. La révolution que nous avons opérée a consisté, non à feindre que les erreurs d'expérience rentraient dans une systématique, mais à les prendre pour ce qu'elles sont, à savoir des accidents désagréables dont il s'agit uniquement de rendre aussi faible que possible l'inévitable influence sur la précision du résultat expérimental cherché, résultat qui, d'ordinaire, est, non une loi, mais une grandeur physique liée à l'un ou à plusieurs des paramètres de cette loi.

Cependant il existe encore des physiciens pour recourir à la méthode des moindres carrés, ne fût-ce qu'en considération de sa relative commodité, et le but de la présente Note, est de diminuer les imperfections de cette procédure.

Il arrive fort bien qu'étudiant un phénomène y en fonction de la circonstance x, on puisse admettre que y a été relevé pour des valeurs exactement imposées x_i, et qu'en conséquence les incertitudes expérimentales entachent

seulement les y_i. On pourrait bien toujours imaginer que les x_i soient parfaitement connus, et reporter leurs incertitudes possibles sur les y_i — et c'est ainsi que nous faisons personnellement — mais alors, ayant troublé l'intervention du hasard, on n'aurait plus le droit d'appliquer la systématique des moindres carrés.

En fait — circonstance bien connue — x et y sont mesurés en général dans des conditions analogues, et la procédure judicieuse pour en tenir compte semble être de les considérer tous deux comme fonction expérimentale d'un paramètre t (le temps par exemple) dont les valeurs successives t_i sont exactement connues, et c'est par élimination de t entre les deux lois $x(t)$ et $y(t)$ que l'on aurait la relation physique cherchée $y(x)$.

Prenons pour exemple le cas où y serait une loi :

$$y = Ax^2 + Bx + C, \tag{1}$$

et où x serait traduit, quant à lui, par une loi du second degré

$$x = at + bt^2 + c. \tag{2}$$

y serait alors donné par une loi du quatrième degré

$$y = \alpha t^4 + \beta t^3 + \gamma t^2 + \delta t + \varepsilon, \tag{3}$$

que l'élimination de x entre (1) et (2) montre devoir prendre la forme

$$y = \alpha t^4 + 2\frac{b}{a}\alpha t^3 + \gamma t^2 + \left(\frac{b}{a}\gamma - \frac{b^3}{a^3}\alpha\right)t + \varepsilon. \tag{4}$$

Ayant donc déterminé au mieux, à la manière classique, la loi (2), par application des moindres carrés aux résultats x, ce qui donne les coefficients a, b, c, on cherche les coefficients inconnus α, γ, ε en appliquant les moindres carrés à la loi (4) mise sous la forme

$$y = \alpha\left(t^4 + \frac{2b}{a}t^3 - \frac{b^3}{a^3}t\right) + \gamma\left(t^2 + \frac{b}{a}t\right) + \varepsilon,$$

où les paramètres inconnus figurent linéairement.

α, γ, ε étant ainsi déterminés à la manière classique, on en déduit les paramètres A, B, C, de la loi cherchée, par les formules

$$A = \frac{\alpha}{a^2}, \qquad B = \frac{\gamma}{a} - \alpha\left(\frac{b^2}{a^3} + \frac{2c}{a^2}\right), \qquad C = \varepsilon + \alpha\left(\frac{c^2}{a^2} + \frac{b^2c}{a^3}\right) - \gamma\frac{c}{a}.$$

On pourrait songer à déterminer directement par les moindres carrés les coefficients α, β, γ, δ, ε de la loi (3) et vérifier qu'ils satisfont très sensiblement aux relations résultant de l'identification des développements (3) et (4). Mais une telle procédure, qui semble plus raisonnable, ne serait pas judicieuse car la détermination d'une loi à cinq paramètres est beaucoup moins précise que celle d'une loi à trois paramètres seulement.

OPTIQUE. — *Un filtre de fréquences spatiales pour l'amélioration du contraste des images optiques*. Note de MM. **André Maréchal** et **Paul Croce**, présentée par M. Jean Cabannes.

Divers auteurs ont montré ([1]) que la formation de l'image d'un objet composé d'éléments émettant des vibrations incohérentes se traduit (comme dans le cas simple mais exceptionnel de l'éclairage cohérent) par un filtrage des fréquences spatiales. En appliquant à la loi de répartition des luminances dans l'objet la tranformation de Fourier on remplace cet objet par la somme d'une infinité de répartitions sinusoïdales et l'on trouve que les diverses composantes sont d'autant plus affaiblies à la traversée de l'instrument que leur fréquence est plus élevée, jusqu'à ce qu'on atteigne une fréquence limite à partir de laquelle aucune composante ne peut plus passer. La perception des détails de l'objet serait cependant bien meilleure si la transmission des fréquences était uniforme à l'intérieur de la bande transmise (comme dans le cas de l'éclairage cohérent). Pour obtenir ce résultat on peut observer l'image primaire à travers un filtre correcteur. Il est naturel d'utiliser l'éclairage cohérent dans un montage dont le schéma est donné sur la figure 1 :

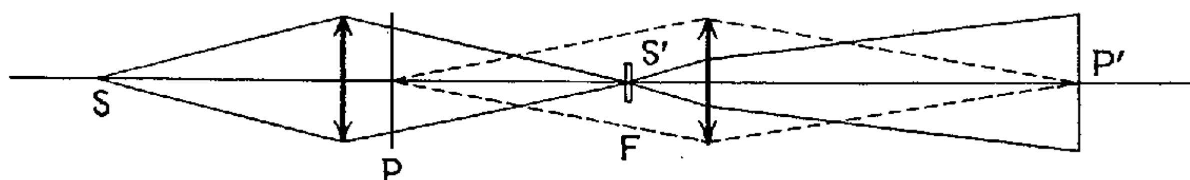


Fig. 1.

La photo P de l'image primaire est éclairée par une petite source monochromatique S′, dont l'image est en S″. Dans le plan de S″ se forme le spectre des fréquences spatiales de P et l'on peut y placer un filtre F dont le facteur de transmission sera minimum au centre, puisque le facteur de transmission de l'instrument initial est maximum pour les faibles fréquences. Le calcul complet de ce filtre s'effectue en écrivant que la transmission des fréquences spatiales à travers l'ensemble instrument-filtre est uniforme.

Les figures 2 et 3 montrent un résultat obtenu par cette méthode. Une photographie primaire P a été prise à l'aide d'un objectif diaphragmé par une fente étroite. Deux reproductions de P ont été effectuées dans un cas avec filtre, et dans l'autre sans filtre; les figures 2 et 3 en sont les études au microphotomètre

---

([1]) P. M. Duffieux, *L'intégrale de Fourier et ses applications à l'optique*, Besançon, 1946; A. Blanc-Lapierre et M. Perrot, *Comptes rendus*, 231, 1950, p. 539; A. Blanc-Lapierre, M. Perrot et P. Dumontet, *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 1342; Blanc-Lapierre, *Bull. Soc. franç. Électr.*, 2, 1952, p. 481.

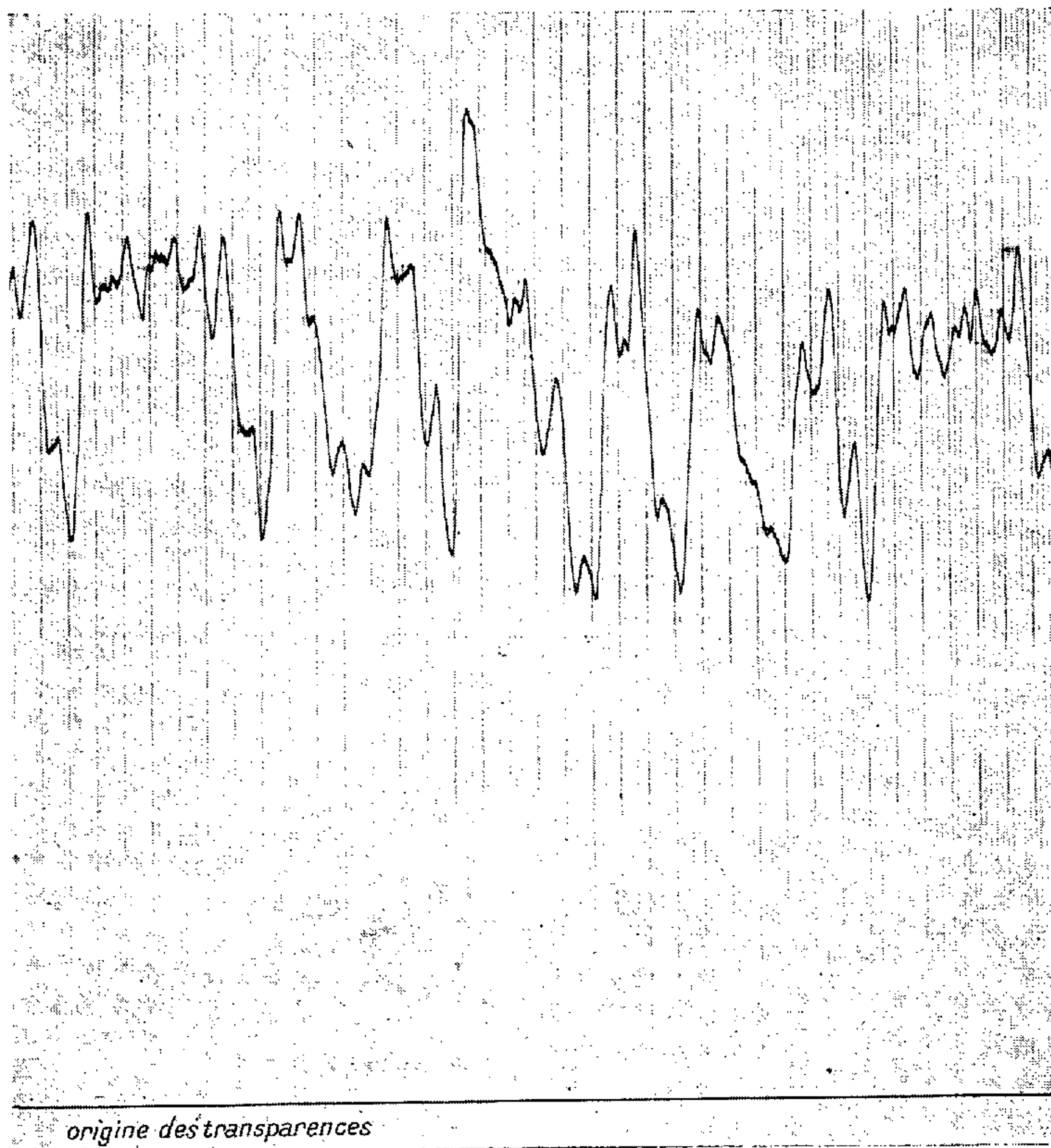


Fig. 2.

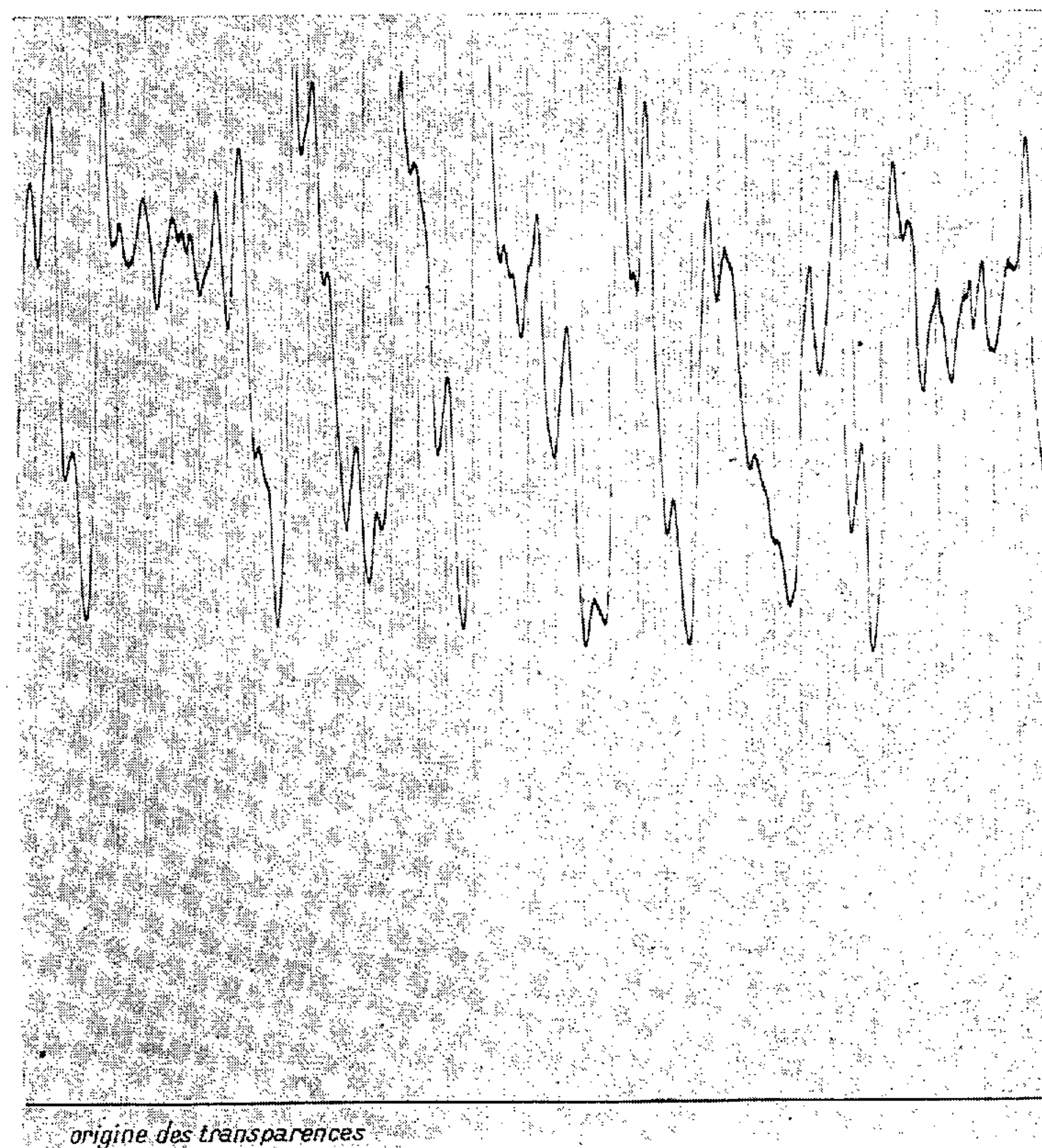


Fig. 3.

Challonge montrant une notable augmentation du contraste de l'image (le filtre F était un filtre à une dimension, dont la transparence ne variait que dans la direction horizontale).

CHIMIE PHYSIQUE. — *Le problème de la sélectivité des résines échangeuses d'ions.* Note de Mlle **Irène Kadomtzeff**, présentée par M. Frédéric Joliot.

Depuis longtemps, on a cherché à expliquer les propriétés des résines échangeuses d'ions à partir de leur structure. Il était normal de les comparer tout d'abord aux échangeurs minéraux déjà connus, cristaux et verres. Mais il y a une différence essentielle entre ces deux catégories ; aux faibles concentrations, les échangeurs minéraux fixent de préférence les ions monovalents et les échangeurs organiques, résines et charbons sulfonés, les ions polyvalents. Parmi les échangeurs minéraux, les plus rigides, surtout les membranes, perdent parfois la capacité d'échange des ions polyvalents. Ainsi des membranes de beidellite et de bentonite cessent de fixer des ions tri, puis divalents quand on élève la température de leur préparation ([1]). Chez les résines également, cette propriété s'atténue, puis disparaît quand on diminue suffisamment le nombre des groupements échangeurs ([2]) ou si l'on augmente fortement le pontage ([3]). La nature des groupements échangeurs forts ou faibles peut modifier l'affinité de la résine pour deux groupes donnés de cations ou intervertir l'ordre pour deux cations d'un même groupe, mais elle n'apporte pas de modifications à l'ordre général indiqué.

On voit donc que cela provient non pas de la nature du groupe échangeur, mais de la structure globale de l'échangeur et, pour les membranes minérales indiquées, du degré de rigidité. Il en est de même pour les résines synthétiques.

On sait que les résines échangeuses d'ions ne fonctionnent comme telles qu'à un certain degré de gonflement. Si l'on met une résine sèche dans une solution saline on observe, avant l'échange, une certaine période d'hydratation ([4]). On sait par ailleurs que, dans tout échange, à partir de la forme H^+ la résine gonflée diminue de volume et l'affinité est la plus forte pour la plus grande variation de volume ([4]). Dans les résines polystyrènes divinylbenzène à faible pontage de 0,5 à 2 %, les zones de diminution de volume sont nettement distinctes pour les différentes valences et l'on n'observe

([1]) Marshall et Krimbill, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1942, p. 1814 ; 1948, p. 1297.

([2]) Kressman et Kitchener, *J. Chem. Soc.*, 1949, p. 1201.

([3]) Gregor et Bregman, *J. Coll. Sc.*, 1951, p. 323.

([4]) Hale, Packham, Pepper et Reichenberg, *J. Chem. Soc.*, 1953, p. 844 ; 1952, p. 3129, et articles précédents.

de chevauchement que pour des formations de produits très insolubles [5].

Ces considérations permettent de proposer le schéma suivant pour le phénomène d'échange : à l'état sec, une résine, en plus des pontages C—C, contient de nombreuses imbrications dues à ses groupements fortement polaires et cela autant entre les différentes molécules que dans une même molécule géante. L'hydratation et le gonflement rompent une grande partie de ces imbrications et rendent aux liaisons C—C leur mobilité de rotation. La résine passe ainsi de l'état de solide rigide à une forme caoutchouteuse, analogue à un élastomère tendu.

Les études effectuées sur des élastomères polyélectrolytes analogues, surtout d'acides polyacryliques, montrent qu'il y a une forte répulsion entre les groupements ionisés et l'extension est maximum à leur neutralisation par des ions Na^+ [6]. Mais les élastomères ainsi étudiés, outre la différence des degrés d'ionisation des groupements CO_2H et SO_3H, présentent une différence notable avec les résines. Dans le premier cas on est en présence d'une solution diluée en équilibre avec des fibres et les ions Na sont assez éloignés pour obtenir un équilibre global entre les fibres et le milieu environnant. A l'intérieur d'une résine, les ions échangés ne peuvent être très éloignés à cause de l'exiguïté du milieu où ils peuvent se déplacer et qui est tout au plus de quelques dizaines d'angströms pour la partie intermoléculaire et de 6 à 15 Å à l'intérieur d'une molécule. A cette échelle on peut, pour une portion de chaîne entre deux pontages, parler d'un équilibre microscopique d'ions à ions, analogue à celui existant dans un cristal ou plutôt dans un verre, mais avec un réseau à liaisons plus souples. Il y a alors des effets d'attraction et de répulsion qui déforment la chaîne de façon différente selon l'ion fixé. Le nombre de molécules d'eau est également restreint et les effets de contraction ou de dilatation le font varier. Un ion polyvalent provoque un rapprochement donné des groupes échangeurs, ce qui n'est possible que si les groupes ne sont pas trop éloignés et si un pontage trop élevé ne le gêne pas. Cela correspond à une compression de l'élastomère. L'introduction d'ions très insolubles donne lieu à une forte diminution de l'hydratation interne de la résine et correspond à un relachement de tension. Ces deux phénomènes, compression et diminution de tension, peuvent contribuer à produire de nouvelles imbrications, parfois très solides. L'élution ultérieure ne parvient pas toujours à les supprimer, ou cela nécessite une concentration telle qu'après leur rupture, il y a une

(5) CALMON, *Anal. Chem.*, 1953, p. 490.

(6) KUHN, MARGITAY, KATCHALSKY, EISENBERG et KÜNGLE, *Nature*, 165, 1950, p. 514; *J. Polym. Sc.*, 5, 1950, p. 283 et al.; HERMANS et OVERBECK, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 57, 1948, p. 154.

variation brusque de l'état général des chaînes ce qui supprime l'effet de la sélectivité.

Parmi les résines cationiques sulfonées les plus utilisées, à squelette phénol aldéhyde et divinyl benzène-polystyrène, on observe plus souvent ces effets de rétention d'ions, puis d'élution non sélectifs chez ces dernières. Et ce sont les résines qui ont le squelette le plus flexible qui, à la fixation, présentaient le plus de différence d'affinité pour les deux ions polyvalents. On voit donc que cette flexibilité du réseau, favorable à la fixation, peut parfois présenter des inconvénients. C'est pourquoi, pour obtenir des résines synthétiques sélectives, il est nécessaire de mieux connaître les interactions entre les effets mécaniques et les charges électriques. Celà nous conduit à étudier l'échange ionique des résines en fonction de la nature du squelette carboné et doit permettre de fabriquer des résines où la forme de ce squelette ne joue pas le rôle de simple support des groupes actifs, mais contribue également par ses modifications à augmenter la sélectivité.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Moments électriques de quelques composés organiques séléniés*. Note de MM. **Luigi Chierici, Henri Lumbroso** et **Riccardo Passerini**, transmise par M. Paul Pascal.

L'analyse des moments dipolaires de quelques composés aliphatiques et aromatiques séléniés indique que dans les molécules de sélénoanisol et de sélénophénétol le taux de conjugaison du doublet non partagé $4(p_z)^2$ de l'atome de sélénium avec le système d'électrons π du cycle benzénique est faible. Dans les molécules d'anisol, de thioanisol et de sélénoanisol, l'effet mésomère du substituant décroît dans l'ordre $-OCH_3 > -SCH_3 \geqq -SeCH_3$.

Nous avons déterminé, en solution benzénique à 20°, les moments électriques d'une série de dérivés séléniés. On a pris pour valeur du terme $P_E + P_A$ la valeur de la réfraction moléculaire expérimentale pour la raie D du sodium. L'erreur absolue sur les moments est $\pm 0,02$ D (1 debye = 1 D = 10^{-18} c. g. s. e. s.). Les résultats sont inscrits dans le tableau ci-dessous.

Composé.	Formule.	μ (D).
Séléniure de méthyle	$(CH_3)_2Se$	1,32
Séléniure d'éthyle	$(C_2H_5)_2Se$	1,52 (*)
Sélénophénol	C_6H_5SeH	1,08
p-sélénocrésol	*p*-$CH_3C_6H_4SeH$	1,45
Sélénoanisol	$C_6H_5SeCH_3$	1,31
p-méthylsélénoanisol	*p*-$CH_3C_6H_4SeCH_3$	1,46
Sélénophénétol	$C_6H_5SeC_2H_5$	1,50
p-méthylsélénophénétol	*p*-$CH_3C_6H_4SeC_2H_5$	1,64

(*) Cette mesure a été effectuée à 25°.

Le *p*-méthylsélénoanisol et le *p*-méthylsélénophénétol, non décrits dans la

bibliographie, ont été préparés respectivement par méthylation et éthylation du *p*-sélénocrésol [*cf.* ([1])].

Interprétation des moments électriques. — Nous appellerons « moment π » d'une molécule, telle que le sélénoanisol, le moment total dérivant des effets polaires du substituant (CH_3Se—) dans le système d'électrons π du cycle benzénique. Les effets polaires considérés sont au nombre de deux : *a.* l'effet inductif du substituant qui résulte de la modification de l'électronégativité du carbone aromatique consécutive à la substitution ; il se traduit, pour les substituants plus électronégatifs que l'hydrogène (tels que les hétéroatomes substituants O, S et Se, d'après l'échelle d'électronégativité de Pauling), par l'apparition de charges π positives sur les carbones ortho et para du cycle benzénique et d'une charge π négative sur le carbone substitué (carbone 1); *b.* l'effet mésomère qui, pour les substituants répulsifs (tels que CH_3O—, CH_3S— et CH_3Se—), résulte de la conjugaison du doublet non partagé $n(p_z)^2$ de l'hétéroatome du substituant avec les électrons π du phényle ; il se traduit, principalement, par une migration partielle du doublet, par l'apparition d'une charge π positive sur l'hétéroatome et de charges π négatives sur les sommets ortho et para du cycle benzénique. A ces effets correspondent le moment induit et le moment mésomère.

On obtient une valeur approchée des moments π du sélénoanisol et du sélénophénétol en faisant la différence géométrique entre le moment de ces molécules et le moment du séléniure d'éthyle [*cf.* ([2])]. La direction des moments de ces deux molécules est fixée par l'angle que font ces moments avec l'axe 1,4 du noyau benzénique, soit respectivement 71°,5 et 72°,5 pour le sélénoanisol et le sélénophénétol. [Ces angles ont été obtenus à partir des moments du sélénoanisol, du sélénophénétol, de leurs dérivés méthylés en para et du toluène (0,35 D).] L'angle CSeC dans le séléniure d'éthyle a été pris égal à 110°. Les valeurs des moments π sont respectivement pour le sélénoanisol et le sélénophénétol : 0,4 et $0,4_5$ D. Pour l'anisol et le thioanisol, nous avons proposé pour valeurs des moments π, 0,9 et 0,5 D ([2]), ([3]). L'incertitude sur ces moments π est de $\pm 0,1$ D environ. Le moment mésomère de l'anisol atteint 1,5 D ([3]), et, par conséquent, son moment induit est de —0,6 D. Comme l'ordre des moments induits par les substituants CH_3O—, CH_3S—, CH_3Se— est $O > S > Se$ (l'électronégativité de l'hétéroatome diminuant quand on passe de l'oxygène au sélénium) l'ordre des moments mésomères dans la série anisol, thioanisol et sélénoanisol est le même que celui des moments π, les inégalités étant d'ailleurs accentuées. Cet ordre est

---

([1]) M. Nardelli et L. Chierici, *Ann. Chim. Ital.*, 42, 1952, p. 111.

([2]) H. Lumbroso et Ch. Marschalk, *J. Chim. Phys.*, 49, 1952, p. 385; H. Lumbroso, *Ibid.*, 49, 1952, p. 394 et 645; H. Lumbroso, *Cahiers de Physique*, 42, 1953, p. 25.

([3]) H. Lumbroso et al., *Bull. Soc. Chim. Fr.* (à paraître).

donc O $>$ S $\geq$ Se. Si l'on admet, comme l'indiquent les diagrammes moléculaires des dérivés substitués du benzène ([4]), que la longueur du dipole de transfert correspondant au moment mésomère est à peu près la même dans les composés de cette série [cette longueur est sensiblement $(1,4 + l_{(C-X)})$ Å], nos résultats montrent que l'effet mésomère du substituant décroît dans l'ordre $CH_3O- > CH_3S- \geq CH_3Se-$ [*cf.* ([2])]. La petite valeur du moment mésomère du sélénoanisol et du sélénophénétol, estimée à 0,5-0,6 D au plus, indique par ailleurs que l'effet mésomère des groupements CH_3Se- et C_2H_5Se- dans le cycle benzénique est faible.

Baker et Barrett ([5]) par une voie différente, ont proposé pour l'effet mésomère des substituants CH_3O-, CH_3S- et CH_3Se, un ordre identique à celui déduit de l'étude des moments électriques.

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Étude cinétique des réactions d'échanges isotopiques entre l'iodure de sodium et les orthoiodophénol, orthoiodotoluène, paraiodotoluène et métaiodotoluène.* Note (*) de MM. **Serge May**, **Bernard Giraudel** et **Jacques Regnault**, présentée par M. Louis de Broglie.

L'échange isotopique de I^{-*} et de l'orthoiodophénol est d'ordre 2 total et son énergie d'activation de 23,6 kcal/mol dans l'acétonitrile comme solvant. Pour les ortho, para et métaiodotoluènes l'échange avec I^{-*} est d'ordre 1 par rapport à l'iodure aromatique, dans le 2-octanol comme solvant et d'ordre 0 par rapport à l'iodure minéral. Les énergies d'activation respectives sont déterminées également.

1. *Échange* I^{-*} *et orthoiodophénol dans l'acétonitrile.* — Le radioisotope employé est l'iode 131 de période 8 jours. La technique de cet échange est la même que celle décrite pour un travail analogue ([1]). Nous ne donnerons ici que les résultats expérimentaux.

TABLEAU I.

Température (°C).	$10^4 k$ (l.mol⁻¹.s⁻¹).	Température (°C).	Concentration [I*Na] (mmol/l).	Concentration o-iodotoluène (mmol/l).	$10^4 k$ (l.mol⁻¹.s⁻¹).		$10^4 k$ (s⁻¹).
140	6,25	150	10,55	20,25	8,60	13,76	0,0875
150	13,76	150	21,10	20,25	12,27		0,2570
162	30	150	52,80	20,25	13,90		0,6230
172	57,3	150	105,50	20,25	19,60		1,490

([4]) C. Sandorfy, *Ibid.*, 16, 1949, p. 615.
([5]) J. W. Baker, G. F. C. Barrett et W. T. Tweed, *J. Chem. Soc.*, 1952, p. 2831.

(*) Séance du 14 septembre 1953.
([1]) S. May et B. Giraudel, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 325.

Les expériences à 150° montrent clairement que ce sont les constantes calculées pour un processus d'ordre total 2 qui sont les meilleures.

En portant le log k (bimoléculaire) en fonction de $1/T$, on obtient une droite (*fig.* 1) dont la pente donne une énergie d'activation de 23 600 cal/mol. Nous signalerons que l'échange I^{-*} et paraiodophénol dans l'acétonitrile comme solvant donnait également un ordre total 2 et une énergie d'activation de 23 300 cal/mol.

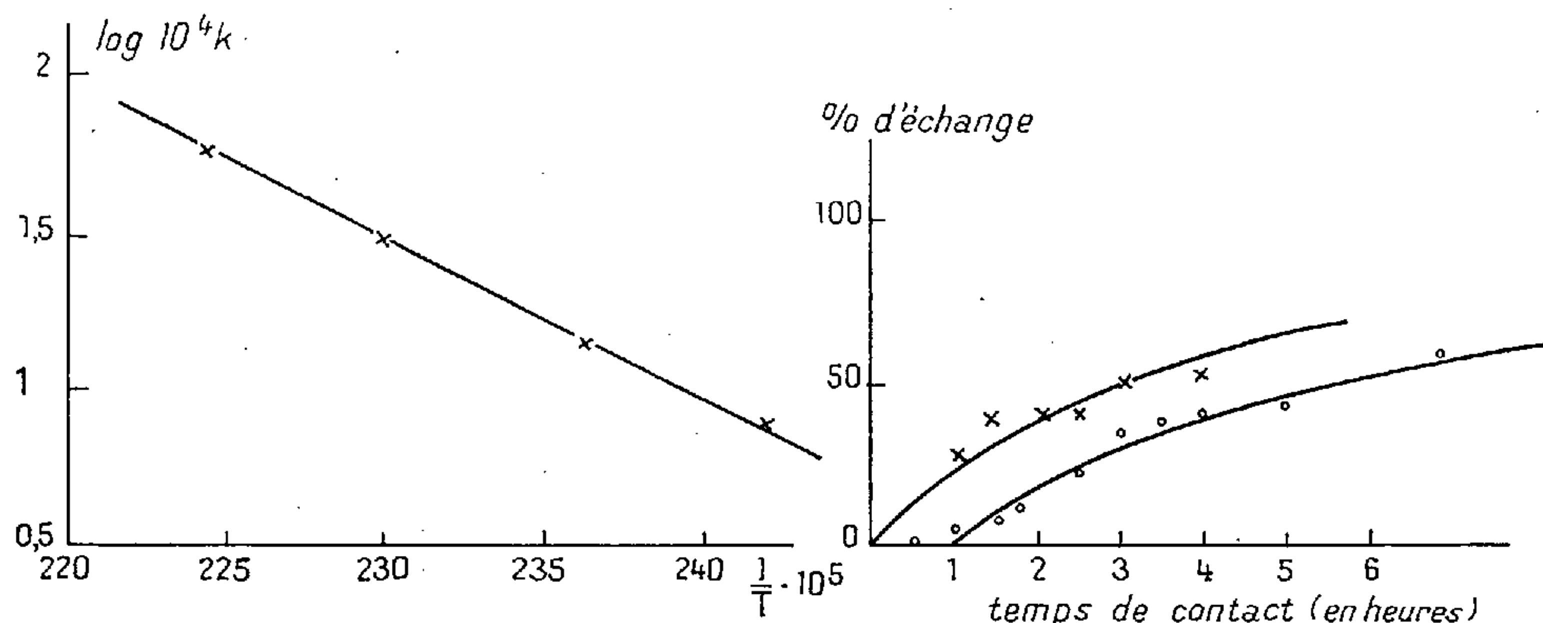


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — Échange I*Na — paraiodophénol (OH, —I).

Fig. 2. — × Échange I^{-*} et I—C_6H_4—CH_3 en l'absence d'air;

● Échange I^{-*} et I—C_6H_4—CH_3 en présence d'air.

2. *Échange* I^{-*} *et mono-iodotoluènes dans le 2-octanol.* — Les premières études d'échanges entre le paraiodotoluène et l'iodure de sodium en solution dans le 2-octanol montraient ([2]) que si cet échange était réalisé dans des autoclaves en acier inoxydable, il y avait une certaine période d'induction de l'échange. Le même phénomène se produisait si l'échange était réalisé en ampoules de pyrex scellées (*fig.* 2). Nous avons pensé que cette période d'induction pourrait être due à la présence de l'air existant à la fois à l'état dissous dans le mélange réactionnel et à l'état gazeux au-dessus du mélange dans le récipient.

Nous avons repris des études systématiques en éliminant l'air des mélanges réactionnels par dégazage sous vide. Les résultats montrent que l'absence d'air dans le mélange supprime la période d'induction de l'échange (*fig.* 2).

([2]) S. May, A. Fava et B. Giraudel, *Comptes rendus*, **236**, 1953, p. 286.

Tous les résultats concernant les échanges I^{-*} et mono-iodotoluènes sont réalisés en ampoule de pyrex scellées, les solutions étant soigneusement dégazées. Le solvant est le 2-octanol.

En portant respectivement pour chaque échange $\log k$ en fonction de $1/T$ à différentes températures, on obtient les énergies d'activation suivantes, qui ne sont que des ordres de grandeur :

Échange I^{-*}............ I— —CH_3 (28 kcal/mol)

Échange I^{-*}............ —CH_3 (38 kcal/mol)
I

I
Échange I^{-*}............ —CH_3 (25 kcal/mol)

Le tableau II montre que ce sont les constantes d'ordre 1 par rapport à l'iodure organique et d'ordre zéro par rapport à I^-, qui semblent les meilleures.

TABLEAU II.

Tempé-rature (°C).	Concentration de I*Na (mmol/l).	Concentration de ArI (mmol/l).	$10^4 k$ ($l.mol^{-1}.s^{-1}$) (ordre total 2).	$10^4 k$ (s^{-1}) (ordre total 1).	Nature de l'échange.
239..............	41,3	97,8	3,64	0,150	I^{-*} et *p*-iodotoluène
239..............	20,65	97,8	6,30	0,130	
239..............	103,3	97,8	1,46	0,151	
244,5............	147,5	38,4	2,1	0,3095	I^{-*} et orthoiodotoluène
244,5............	42,5	36,9	10,13	0,4310	
244,5............	73,7	38,4	3,64	0,2690	
240..............	166,3	39,4	0,2265	0,03765	I^{-*} et *m*-iodotoluène
240..............	41,6	39,4	1,8170	0,07550	
240..............	83,2	39,4	0,600	0,04992	

Conclusion. — Jusqu'à présent, on doit remarquer que dans toutes les études cinétiques d'échanges isotopiques en série aromatique on rencontre, en employant le 2-octanol comme solvant, uniquement un ordre 1 par rapport à l'iodure aromatique et un ordre zéro par rapport à I^-. Dans l'acétonitrile comme solvant les ordres des mêmes réactions d'échanges sont tantôt 2 (ordre 1 pour chaque constituant) tantôt 1 comme précédemment, suivant la nature de l'iodure aromatique.

CHIMIE THÉORIQUE. — *Sur la notion de couche électronique d'un atome.* Note (*) de Mlle **Hélène Brion** et Mme **Simone Odiot**, présentée par M. Louis de Broglie.

La définition usuelle de la notion de couche en Mécanique ondulatoire n'est pas applicable à une fonction d'onde rigoureuse. On étudie ici deux définitions possibles de cette même notion qui puissent s'appliquer à une telle fonction.

On a suggéré deux définitions possibles de la notion de couche applicables à une fonction d'onde rigoureuse.

1. La première définit les couches comme les régions de l'espace comprises entre les minima de la courbe de densité électronique ([1]), fonction qui donne la densité de probabilité de trouver un électron sur une sphère de rayon r :

$$D(r) = 4\pi r^2 n \int \psi^* \psi \, d\tau_1 \ldots d\tau_{n-1},$$

n étant le nombre d'électrons et ψ étant supposée normée et à symétrie sphérique.

Cette définition a été appliquée à l'atome d'Hélium dans son premier état excité (orthohélium). La fonction d'onde utilisée a été la fonction d'Hylleraas ([2])

$$\psi = s e^{-z's} \operatorname{sh} ct, \qquad \text{avec} \quad s = \frac{r_1 + r_2}{a_0} \qquad \text{et} \qquad t = \frac{r_1 - r_2}{a_0},$$

r_1 et r_2 étant les distances respectives des deux électrons au noyau, c et z' des paramètres déterminés par Hylleraas.

Cette fonction est très satisfaisante, car d'une part elle donne une très bonne approximation de l'énergie de l'atome ($-4,3420\,R_{He}hc$ alors que la valeur expérimentale est : $-4,3504\,R_{He}hc$) d'autre part, n'étant pas construite sur un déterminant de fonctions monoélectroniques, elle n'introduit pas *a priori* la notion de couche classique. La courbe $D(r)$ présente un minimum pour la valeur $r = 1,9\,a_0$ encadré par deux maxima.

D'après la définition précitée, on doit considérer comme couche K le volume intérieur à la sphère centrée sur le noyau et de rayon égal à la distance qui sépare l'origine du minimum. Or, en intégrant la fonction $D(r)$, on trouve qu'il y a en moyenne dans cette région environ un électron (exactement 1,03). Il reste en conséquence dans la région assignée à la couche L (c'est-à-dire l'espace compris entre la sphère K et l'infini), également environ 1 électron (0,97). Du point de vue du découpage de la charge en parties entières, cette définition est donc satisfaisante.

(*) Séance du 20 juillet 1953.

([1]) R. Daudel, *Comptes rendus*, **235**, 1952, p. 886.

([2]) *Z. Phys.*, **54**, 1929, p. 347.

L'application de cette définition a été faite à l'atome de lithium dans son état fondamental, et elle est en cours pour un certain nombre d'atomes plus lourds; de ce même point de vue, les résultats s'avèrent satisfaisants.

2. Dans une seconde voie, on peut associer à la notion de couches la notion de configuration électronique la plus probable ([3]), c'est-à-dire l'ensemble des positions et des spins des électrons qui donne sa plus grande valeur à la fonction d'onde, qui caractérise l'état du système. En effet, dans cette configuration, les électrons se situent dans le cas des atomes à symétrie sphérique, sur différentes sphères que l'on peut associer à différentes couches.

On peut chercher à associer à ces couches une certaine épaisseur en définissant pour chacune d'elles les distances moyennes (vers l'intérieur et vers l'extérieur) de l'électron le plus proche de chacune de ces sphères.

Dans le cas de l'orthohélium, la configuration qui rend maximum maximorum la fonction d'Hylleraas est celle pour laquelle un électron est dans le noyau, et l'autre sur une sphère de rayon $2{,}04\, a_0$.

L'épaisseur associée à la couche K est alors la distance moyenne au noyau de l'électron le plus proche du noyau :

$$\frac{\int_0^\infty r_1\, d\tau_1 \int_{r_1}^\infty \psi^*\psi\, d\tau_2}{\int_0^\infty d\tau_1 \int_{r_1}^\infty \psi^*\psi\, d\tau_2},$$

et l'épaisseur associée à la couche L est la somme des distances moyennes de l'électron le plus proche de la sphère de rayon $2{,}04\, a_0$ vers l'intérieur et vers l'extérieur. On trouve pour la couche K une sphère centrée au noyau de rayon $0{,}725\, a_0$, et pour la couche L une couronne sphérique comprise entre une sphère de rayon $0{,}82\, a_0$ et une autre de rayon $2{,}92\, a_0$.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèses asymétriques par réaction des organomagnésiens sur l'oxalate mixte d'éthyle et de l-menthyle.* Note (*) de MM. **Gustave Vavon** †, **Georges Quesnel** et **Yves Runavot**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'action successive des magnésiens du bromure d'éthyle et du bromobenzène sur l'oxalate mixte d'éthyle et de *l*-menthyle donne un acide phényléthylglycolique actif, droit ou gauche suivant l'ordre d'introduction des réactifs de Grignard.

M. le Professeur Vavon et ses collaborateurs ont depuis de longues années fait des recherches sur la synthèse asymétrique par induction chi-

([3]) C. Vroelant, *Comptes rendus*, **236**, 1953, p. 1666 et 1887.

(*) Séance du 20 juillet 1953.

mique. Nous publions ici les derniers résultats des travaux dirigés par notre regretté Maître.

Mc Kenzie et ses collaborateurs ([1]) ont réalisé la synthèse asymétrique de l'acide phényléthylglycolique par action de magnésiens d'halogénures d'éthyle sur les phénylglyoxylates d'alcools actifs; dans les meilleurs cas, les taux de synthèse asymétrique sont de l'ordre de 14 %. Ces travaux ont été repris par Prelog ([2]) qui donne une règle permettant de prévoir le diastéréo-isomère prédominant.

Nous avons réalisé des synthèses asymétriques de ce même acide avec des taux de 38 % pour l'acide gauche; dans le cas de l'acide droit, nous n'avons pu dépasser jusqu'ici le rendement de 30 % en synthèse asymétrique.

Préparation de l'oxalate d'éthyle et de l-menthyle. — On fait réagir une molécule de *l*-menthol sur une molécule d'oxalate diéthylique en présence d'un catalyseur acide. L'alcool éthylique formé est chassé au fur et à mesure de sa formation. L'oxalate d'éthyle et de menthyle, liquide incolore, distille à : 155-158° sous 10 mm $[\alpha]_{578}$ — 71°,1 (benzène, C = 5).

Ce même ester a été préparé à partir de l'oxalate dimenthylique par transestérification à l'aide de l'alcool éthylique en présence des mêmes catalyseurs, ainsi que par action du menthol sur le chlorure d'éthyloxalyle.

Acide phényléthylglycolique actif. — Sur une molécule d'oxalate d'éthyle et de *l*-menthyle en solution benzénique, on fait tomber goutte à goutte une première molécule de magnésien R_1MgBr en solution éthérée, la température étant maintenue à 0°. Lorsque cette introduction est terminée, on ajoute une molécule d'un deuxième magnésien R_2MgBr.

On porte à ébullition pendant une heure. Après hydrolyse du mélange réactionnel, on saponifie par la potasse alcoolique en excès, à l'ébullition, pendant une heure; de la sorte, la saponification est totale. Le sel de potassium ainsi formé est repris par l'eau, et le menthol extrait plusieurs fois à l'éther et au benzène; de cette façon, tout le menthol est éliminé de la solution aqueuse. Le sel de potassium est acidifié par l'acide sulfurique normal. L'acide phényléthylglycolique est extrait à l'éther; il est purifié par extraction fractionnée avec de la soude N/2. Ce fractionnement ne donne lieu à aucun dédoublement. On contrôle le pouvoir rotatoire du sel de sodium. Du sel, on passe de nouveau à l'acide qui cristallise. Les résultats de ces opérations sont donnés dans le tableau ci-contre :

([1]) Mc Kenzie, *J. Chem. Soc.*, 85, 1904, p. 1249 et 89, 1906, p. 365; Mc Kenzie et Muller, *J. Chem. Soc.*, 95, 1909, p. 544; Mc Kenzie et Mitchell, *Biochem. Z.*, 208, 1929, p. 471.

([2]) Prelog, *Helv. Chim. Act.*, 1953, p. 308.

R_1.	R_2.	$[\alpha]_{578}$ acide (²).	$[\alpha]_{578}$ sel Na.	Taux (%).	% *l*.	% *d*.
Phényl	Éthyl	−13°,4	−15°,2	38	69	31
Éthyl	Phényl	+10°,6	+12°,1	30	35	65

Ce tableau montre que l'acide glycolique change de signe lorsque l'on inverse l'ordre d'introduction des magnésiens. En faisant agir d'abord le magnésien du bromobenzène, puis celui du bromure d'éthyle, on obtient un acide phényléthylglycolique lévogyre; en faisant agir le magnésien du bromure d'éthyle en premier, on obtient un acide dextrogyre. Dans les deux cas, les taux de synthèse asymétrique obtenus sont nettement supérieurs à ceux obtenus en prenant les phénylglyoxylates comme produits de départ.

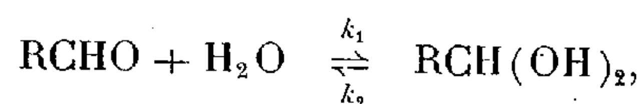
Par ailleurs, nous avons pu réaliser d'autres synthèses asymétriques à partir de différents oxalates actifs, mixtes ou symétriques, et avec d'autres couples de magnésiens.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur une méthode cinétique de détermination spectrophotométrique du degré d'hydratation des aldéhydes.* Note de MM. **Claude Bloch** et **Paul Rumpf**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'établissement de l'équilibre d'hydratation de divers aldéhydes aliphatiques a été étudié en fonction du temps en solution eau-dioxane à 50 % ; l'extrapolation, au temps O, de la droite Log $(\varepsilon - \varepsilon_{\text{équilibre}})$/temps permet de déterminer dans ce milieu le coefficient d'extinction exact de l'aldéhyde non hydraté et de calculer ainsi le pourcentage d'aldéhyde libre à l'équilibre. Le degré d'hydratation diminue avec l'allongement de la chaîne carbonée et avec sa ramification.

Dans une précédente Note [1] nous avions indiqué l'imprécision de la détermination statique par spectrophotométrie du degré d'hydratation des aldéhydes, imprécision due à la nécessité de déterminer le coefficient d'extinction maximum réel de l'aldéhyde non hydraté par comparaison avec celui d'une cétone voisine choisie plus ou moins arbitrairement. Poursuivant nos observations sur l'hydratation des aldéhydes, nous avons constaté qu'il était possible de suivre à l'aide d'un spectrophotomètre Beckman l'évolution en fonction du temps du coefficient d'extinction au maximum de la bande d'absorption du groupement carbonyle pendant l'établissement de l'équilibre d'hydratation.

Soit l'équilibre d'hydratation d'un aldéhyde



$$RCHO + H_2O \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} RCH(OH)_2,$$

(²) Le pouvoir rotatoire de l'acide phényléthylglycolique optiquement pur est $[\alpha]_{578} \pm 34°,5$.

(¹) *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 1364.

où k_1 et k_2 sont les coefficients de vitesse respectifs des réactions d'hydratation et de déshydratation. Soit ε, le coefficient d'extinction apparent au maximum de la bande caractéristique du groupement carbonyle à un instant donné, coefficient proportionnel à la concentration de l'aldéhyde libre; soient $\varepsilon_{\text{équil}}$, ce coefficient d'extinction à l'équilibre, et ε_0, le coefficient d'extinction au temps o, c'est-à-dire le coefficient d'extinction réel de l'aldéhyde non hydraté (dans le mélange de solvants utilisé). La variation de ε en fonction du temps est donnée par l'équation

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = -k_1\varepsilon + k_2(\varepsilon_0 - \varepsilon) = -(k_1 + k_2)\,\varepsilon + k_2\varepsilon_0.$$

La relation entre les coefficients d'extinction à l'équilibre est donnée par l'équation

$$k_1\varepsilon_{\text{équil}} = k_2(\varepsilon_0 - \varepsilon_{\text{équil}}).$$

De ces deux équations on tire

$$\text{Log}(\varepsilon - \varepsilon_{\text{équil}}) = -(k_1 + k_2)t + \text{Log}(\varepsilon_0 - \varepsilon_{\text{équil}}).$$

Si on porte sur un graphique $\text{Log}(\varepsilon - \varepsilon_{\text{équil}})$ en fonction du temps, on obtient une droite de pente $(k_1 + k_2)$ que l'on peut extrapoler au temps O; on peut ainsi déterminer de façon précise ε_0, détermination qui soulevait des difficultés dans les autres méthodes (statiques) d'étude de l'hydratation des aldéhydes. Connaissant $\varepsilon_{\text{équil}}$ et ε_0, on calcule le pourcentage d'aldéhyde libre à l'équilibre $(= \varepsilon_{\text{équil}}/\varepsilon_0)$.

Nos mesures ont porté sur cinq aldéhydes aliphatiques normaux, l'éthanal, le propanal, le butanal, l'hexanal et l'heptanal, et sur trois aldéhydes aliphatiques ramifiés, le méthyl-2 propanal, l'éthyl-2 butanal et l'éthyl-2 hexanal; nous avons toujours opéré, sur des solutions à environ 0,04 mol/g par litre dans un mélange à volumes égaux d'eau distillée et de dioxane, en maintenant par thermostat la température constante à $20 \pm 1°$ C. Sauf pour les deux derniers aldéhydes ramifiés dont le degré d'hydratation est trop faible, nous donnons dans le tableau ci-dessous l'ensemble des résultats moyens, ainsi que les erreurs absolues moyennes.

Aldéhyde.	Nombre d'essais.	$\varepsilon_{\text{équil}}$.	ε_0.	% aldéhyde libre à l'équilibre.	$(k_1+k_2)10^2$ (min^{-1}).
Éthanal..........	5	$10,47 \pm 0,14$	$16,52 \pm 0,21$	$63,4 \pm 1,6$	$15,5 \pm 8,2$
Propanal.........	4	$12,12 \pm 0,19$	$17,10 \pm 0,53$	$70,9 \pm 1,1$	$11,4 \pm 2,3$
n-butanal........	4	$16,22 \pm 0,42$	$22,11 \pm 0,53$	$73,4 \pm 1,6$	$18,2 \pm 6,3$
n-hexanal........	4	$16,91 \pm 0,35$	$22,30 \pm 0,46$	$75,85 \pm 0,4$	$7,35 \pm 0,5$
n-heptanal.......	3	$17,80 \pm 0,17$	$22,78 \pm 0,36$	$78,2 \pm 0,9$	$9,75 \pm 1,9$
Méthyl-2 propanal.	5	$15,92 \pm 0,17$	$20,43 \pm 0,26$	$77,95 \pm 0,4$	$11,0 \pm 2,8$

Nota. — L'éthyl-2 butanal et l'éthyl 2 hexanal ont des $\varepsilon_{\text{équil}}$ assez élevés, de l'ordre de 25 et de 28; quant aux ε_0, ils diffèrent trop peu des $\varepsilon_{\text{équil}}$ pour se prêter à une détermination valable.

Nous avons obtenu, lors de trois à cinq essais, de bonnes valeurs reproductibles pour $\varepsilon_{\text{équil}}$, ε_0 et le pourcentage d'aldéhyde libre à l'équilibre, avec des divergences de 0,5 à 3,1 %. Au contraire, les valeurs de $(k_1 + k_2)$ varient considérablement d'un essai à l'autre.

La non reproductibilité des coefficients de vitesse peut être attribuée à des modifications de pH dues à une oxydation partielle, même extrêmement faible, de l'aldéhyde en acide. On constate en effet que $(k_1 + k_2)$ croît ou décroît assez régulièrement lors d'essais échelonnés dans le temps après la purification d'un échantillon d'aldéhyde. Nous avons travaillé sur des échantillons d'aldéhyde fraîchement purifiés (par distillation en atmosphère d'azote), mais même ainsi les variations de $(k_1 + k_2)$ sont incontrôlables. Nous avons alors fait des essais en milieux tamponnés, de forces ioniques variables, mais, ainsi que l'avait déjà constaté Bell ([2]), la réaction d'hydratation des aldéhydes est catalysée non seulement par les ions H^+ et HO^-, mais également par les cations et les anions du tampon; aussi l'établissement de l'équilibre d'hydratation a-t-il toujours été trop rapide pour permettre d'en suivre l'évolution par spectrophotométrie.

Cette variabilité des valeurs de $(k_1 + k_2)$ nous a donc empêché de faire une étude cinétique complète de la réaction d'hydratation des aldéhydes (détermination de k_1, de k_2 et de l'énergie d'activation de la réaction, comparaison de la réactivité des divers aldéhydes avec l'eau, etc.).

C'est cependant l'étude cinétique seule qui a permis d'obtenir des valeurs sûres pour le degré d'hydratation des aldéhydes. Les résultats obtenus confirment que ce dernier diminue avec l'allongement de la chaîne carbonée et avec sa ramification.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Quelques dérivés de la série des naphtacènes diphénylés en dia et triphénylés.* Note (*) de M. **Bernard Rütimeyer**, présentée par M. Charles Dufraisse.

Procédé pour passer de la série monophénylnaphtacénique aux diphényl-dia et triphénylnaphtacènes, par phénylation d'une phénylnaphtacènequinonimine. On décrit quelques dérivés naphtacénoniques intermédiaires.

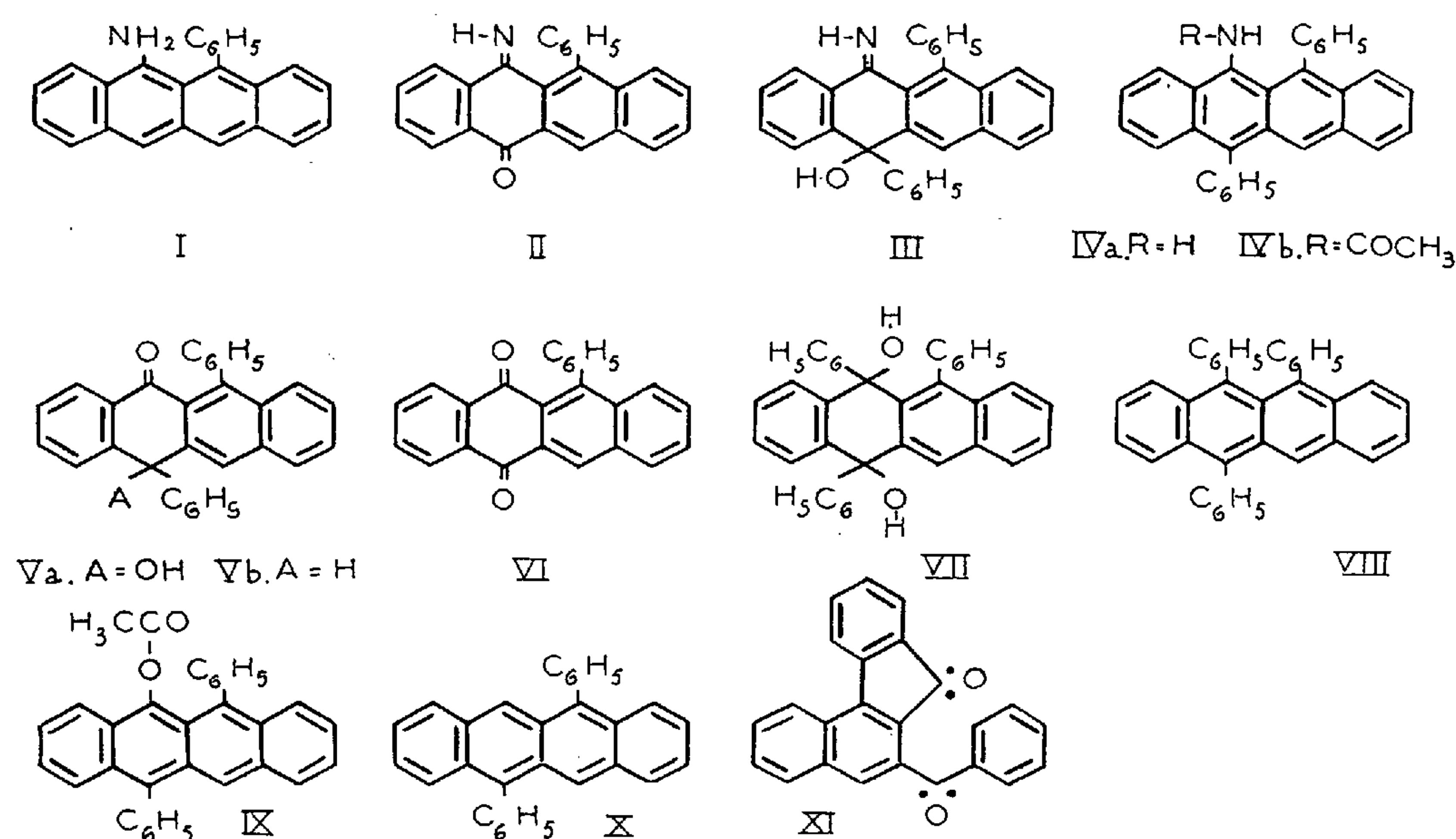
Ayant obtenu la monoimine de la phénylnaphtacènequinone, II ([1]), j'ai supposé qu'elle pourrait permettre de passer par phénylation à certains dérivés de la série du diphénylnaphtacène-dia, X, la fonction imine échappant à l'action phénylante. C'est effectivement ce que jai constaté, et la preuve en a été faite en isolant l'hydrocarbure, X, lui-même.

([2]) R. P. Bell et W. C. E. Higginson, *Proc. Roy. Soc.*, A, **197**, 1949, p. 141; R. P. Bell et B. de B. Darwent, *Trans. Faraday Soc.*, **46**, 1950, p. 34.

(*) Séance du 14 septembre 1953.

([1]) Ch. Dufraisse, A. Etienne et B. Rütimeyer, *Comptes rendus*, **236**, 1953, p. 642.

a. L'action du phényllithium sur l'imino-9 céto-10 dihydro-9.10 phényl-12 naphtacène, II, conduit à l'imine de l'hydroxy-10 diphényl-10.12 naphtacénone-9, $C_{30}H_{21}NO$, III, F_{inst} 247-248°, incolore (EtOH). J'ai étudié les propriétés de ce corps, notamment vis-à-vis des agents réducteurs, en vue de préparer un deuxième aminonaphtacène, portant cette fois-ci deux phényles, IV*a*, au lieu d'un seul, I ([1]).



La réduction en milieu acide, qui avait réussi antérieurement, n'a pas abouti dans ce cas, à cause de la grande sensibilité à l'hydrolyse de la fonction imine de III. Cependant, faute de l'amine libre ou de ses sels, j'ai obtenu le dérivé acétylé, IV*b*, par une réduction acétylante de III. L'acétamido-9 diphényl-10.12 naphtacène $C_{32}H_{23}NO$, F_{inst} 305-306° (toluène) se présente sous forme de petites aiguilles jaune vif, dont les solutions organiques montrent une intense fluorescence verte.

L'hydrolyse de l'imine de l'hydroxynaphtacénone, III, par l'acide chlorhydrique très dilué en solution acétique, à chaud, conduit à l'hydroxy-10 diphényl-10.12 naphtacénone-9, $C_{30}H_{20}O_2$, V*a*, F_{inst} 234-235° (toluène), cristallisant avec une molécule de solvant, ne pouvant être enlevée sans décomposition du produit.

Par ailleurs, Bergmann ([2]) attribue, sous toute réserve il est vrai, la même structure à un composé incolore, $C_{30}H_{20}O_2$, F_{inst} 248°, qui était obtenu par phénylation d'un corps considéré par lui comme étant la phényl-12 naphtacènequinone-9.10, $C_{24}H_{14}O_2$, VI. Notons tout de suite, que le point de

---

([2]) *J. Chem. Soc.*, 1938, p. 1147.

fusion, F_{inst} 215°, indiqué pour cette quinone, diffère notablement de celui, F_{inst} 284°, qui a été donné pour le produit préparé par trois voies différentes (1), (3).

L'action du phényllithium sur la phényl-12 naphtacènequinone-9.10, $C_{24}H_{14}O_2$, VI, F_{inst} 284° conduit quel que soit le mode opératoire, non pas à un produit monophénylé, V*a*, comme le supposait Bergmann, mais au diquinol, VII, les deux carbonyles réagissant solidairement. La structure du dihydroxy-9.10 dihydro-9.10 triphényl-9.10.12 naphtacène, $C_{36}H_{26}O_2$, VII, F_{inst} 142-143° (avec 1 mol de benzène) et F_{inst} 230-231° (désolvaté) est établie par sa facile réduction ($TiCl_3$) en triphényl-9.10.12 naphtacène, VIII, F_{inst} 235-236° déjà connu (4), (5).

Ceci laisse à supposer, que Bergmann n'a pas eu en mains la phénylnaphtacènequinone VI. D'après le mode de formation et d'après certains travaux récents (6), il n'est pas invraisemblable que son produit soit la fluorénone, XI, préparée par Scholl (7) et de point de fusion assez voisin : F 220° (Scholl), au lieu de 215° (Bergmann). On comprendrait alors la possibilité d'une monophénylation, laquelle n'aboutirait naturellement pas à l'hydroxynaphtacénone, V*a*.

b. La réduction en milieu acide de l'imine de l'hydroxynaphtacénone, III, conduit, suivant le réactif, à deux produits différents. Avec l'iodure de potassium en acide acétique, le corps III, et l'hydroxynaphtacénone, V*a*, donnent, l'un et l'autre, la diphényl-10.12 naphtacénone-9, $C_{30}H_{20}O$, V*b*, F_{inst} 175-176° (Et OH), prismes jaune pâle. La forme énolique, mise en évidence par une halochromie bleue fugace en potasse méthylique, fournit un ester acétique, l'acétoxy-9 diphényl-10.12 naphtacène, $C_{32}H_{22}O_2$, IX, F_{inst} 285-286°, qui se prépare par réaction de la forme naphtacénonique sur l'anhydride acétique en pyridine. Ses solutions orange montrent une intense fluorescence verte.

Une réduction plus poussée (zinc en liqueur acétique) mène à l'hydrocarbure diphénylé en dia, le diphényl-10.12 naphtacène, X, déjà connu (8).

GÉOLOGIE. — *Observation sur la tectonique des massifs « Medjaniens » de l'Ouarsenis sud-oriental (Algérie).* Note (*) de M. **Maurice Mattauer**, transmise par M. Pierre Pruvost.

Dans la partie méridionale du Tell algérien, les dépôts d'âge nummulitique supérieur représentent une formation sédimentaire bien indivi-

(3) R. Bucourt, travail inédit.
(4) Ch. Dufraisse et M. Badoche, *Comptes rendus*, 193, 1931, p. 63 et 242.
(5) M. Badoche, *Bull. Soc. Chim.*, (5), 3, 1936, p. 2040.
(6) D. Bertin, *Thèse*, 1952, p. 25-26.
(7) *Ber.*, 68, 1935, p. 1065.
(8) Ch. Dufraisse, et M. Loury, *Comptes rendus*, 200, 1935, p. 1673.

(*) Séance du 14 septembre 1953.

dualisée connue sous le nom de Medjanien ou de Numidien. Sur la feuille au 1/200 000e de Teniet el Haad, ils constituent d'importants massifs couvrant plus de 150 km². Certains de ces affleurements sont signalés depuis longtemps, au Djebel Meddad, au Kef Mahmoud, au Kef el Beïda et au Djebel Laghouate (1). Il faut ajouter à cette liste les nouveaux affleurements des massifs du Bameur (à l'Ouest du Souk el Haad) (2), du Djebel Fenouyane (15 km au Nord-Ouest de Teniet el Haad) et du Djebel Nador (10 km au Nord-Est de Teniet). Dans ces derniers Djebels, j'ai reconnu, depuis peu, la présence du Medjanien. Le Djebel Assaker (10 km au Sud-Sud-Est de Molière), attribué jusqu'à présent au Numidien, est en réalité crétacé.

Les dépôts medjano-numidiens de la région sud-tellienne ont été considérés, d'abord, comme exclusivement d'âge éocène supérieur (3), puis comme comprenant, à la fois, du Priabonien et de l'Oligocène (4). Les argiles « numidiennes » de la base, offrant des épaisseurs de 0 à plus de 100 m, sont surmontées de plusieurs centaines de mètres de grès « numidiens ». Elles reposent, en l'état actuel de nos connaissances, sur le Crétacé supérieur ou sur l'Éocène inférieur. Tous les auteurs admettaient, jusqu'à présent, la transgressivité de cette série sur les dépôts antérieurs. En fait, l'allure transgressive de ces dépôts n'a jamais été démontrée dans les régions sud-telliennes. On ne connaît pas, à la base du Numidien, de niveaux remaniant les formations sous-jacentes.

Au contraire, au point de vue structural, tout se passe comme si les massifs numidiens reposaient sur les formations antérieures suivant une surface de contact anormal, pour les raisons suivantes :

1° La surface de base du Numidien recoupe souvent par la tranche les bancs de grès de cette formation. Une cartographie précise montre que le contact anormal, ainsi mis en évidence à la base du Numidien, est souvent subhorizontal ou peu incliné. Cette disposition est visible, tant à l'échelle du banc qu'à celle du Massif, sur le flanc Nord du Djebel Meddad, au Djebel Nador, au Djebel Fenouyane.

2° Une lame de Trias, peu inclinée, s'intercale quelquefois, sur une grande distance, entre le Numidien et les formations sous-jacentes (Bameur, Kef el Beïda). Cette disposition exclut l'hypothèse de simple diapirisme.

3° Les massifs numidiens occupent généralement les points hauts et la cote de base du Medjanien se maintient souvent à une altitude presque constante. Les Djebels Fenouyane, Meddad et Laghouate, qui couvrent

---

(1) Voir *Feuille géologique*, 1/500 000e *Alger-Nord*.

(2) Voir *Feuille* 1/200 000e *Ammi-Moussa*.

(3) M. Dalloni, *Bull. carte géol., Alg.*, 1932.

(4) J. Flandrin, *Th. Sc., Paris*, 1948.

plus de 100 km², ont ainsi leur surface de base comprise entre 900 et 1200 m. Or le substratum du Numidien est affecté de violentes dislocations (écailles et nappes) post-numidiennes.

4° Ces massifs sont en général très disloqués; ils présentent une structure incohérente totalement différente de celle de leur substratum. Les bancs de grès reposent souvent par la tranche sur les argiles de base.

Par tous ces caractères, les massifs medjaniens de l'Ouarsenis ont une disposition analogue à celle décrite par A. Caire [5] dans la zone sub-bibanique.

La seule explication cohérente consiste à admettre que les massifs numidiens appartiennent, comme dans la zone sub-bibanique, à une vaste « nappe de glissement » provenant du Nord et n'ayant été que faiblement déformée après sa mise en place.

PHYSIOLOGIE. — *L'expansion des gaz de l'organisme au cours des décompressions explosives.* Note de M. **François Violette**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

D'après les auteurs américains, la nocivité d'une décompression explosive dépend de deux facteurs : le temps de décompression et le degré d'expansion des gaz de l'organisme. La présence de vapeur d'eau, constituant condensable, donne à l'expansion de ces gaz une physionomie particulière, négligée jusqu'à présent et que nous étudions ici.

Lorsque la pression extérieure diminue, le volume des gaz occlus dans l'organisme augmente en raison de leur expansibilité. Cette expansion est libre lorsque le contenant n'exerce aucun obstacle à l'expansion, elle est limitée dans le cas contraire.

Dans le cas d'une décompression explosive en supposant que l'expansion est libre et que le phénomène est adiabatique, on peut calculer une expansion relative des gaz occlus E représentée par le rapport V_f/V_i du volume gazeux final V_f au volume initiale V_i.

Un tel calcul est compliqué du fait que les gaz occlus constituent un mélange complexe formé de gaz respiratoire, de CO_2 et de vapeur d'eau saturante à 37°. La présence de la vapeur (constituant condensable) fait que la détente adiabatique du mélange obéit non plus à la loi de Laplace mais à celle de Guldberg et Möhn.

A l'aide de cette loi, nous avons calculé les fonctions pression/température et volume/température correspondant à la détente adiabatique réversible des gaz de l'organisme pour des mélanges gazeux correspondant aux altitudes de 11000 m de 1000 m en 1000 m. L'étude de la fonction pression/température

(5) A. Caire, *Bull. soc. géol. Fr.*, 1951, p. 721-734.

montre qu'il faut une décompression relative beaucoup plus importante à partir de 11 000 m que de 0 m, pour aboutir à un même abaissement de la température du mélange gazeux.

A l'aide des fonctions pression/température et volume/température nous avons construit la courbe pression/volume correspondant à la détente de chaque mélange. Les courbes sont proches les unes des autres. Il n'existe pas de formule simple permettant de calculer rigoureusement l'expansion relative ou le volume final en fonction des pressions initiale et finale. On peut cependant considérer comme suffisamment exactes des formules de la forme

$$E = \left(\frac{p_c}{p_a}\right)^{\frac{1}{n}} \tag{1}$$

(n étant un coefficient polytropique de détente proche de 1,1 calculable à partir des fonctions pression/température et volume/température, p_c représentant la pression initiale d'enceinte, p_a la pression finale après décompression).

Si l'on se contente d'une bonne approximation on peut prendre $n = 1,1$.

L'organisme étant susceptible de transférer des calories aux gaz enfermés dans les organes en même temps que ceux-ci se refroidissent du fait de la détente, on peut se demander si l'hypothèse adiabatique est suffisamment justifiée même dans une décompression très rapide.

Parmi les trois organes creux remplis de gaz, poumon, tractus intestinal et oreille moyenne, les surfaces d'échange de chaleur sont peu importantes pour les deux derniers, et l'on peut sans crainte d'erreur considérer le phénomène comme adiabatique.

Dans le cas du poumon il est possible de déterminer par le calcul dans quels cas une telle hypothèse est certainement valable. On trouve en particulier que, pour toutes les décompressions explosives effectuées à une altitude initiale inférieure ou égale à 11 000 m, il suffit que l'on ait $A/V > 1/6,4$ (A représentant la surface de décompression de l'enceinte en m², V le volume en m³ de l'enceinte qui se décomprime).

On ne peut donc accepter l'expression mathématique de l'expansion libre proposée par Lovelace et Gagge [1]

$$E = \frac{p_c - 47}{p_a - 47} \tag{2}$$

(les pressions étant exprimées en mm de mercure, 47 mm de mercure représentant la pression de vapeur d'eau saturante à 37°).

Cette expression représente non l'expansion libre des gaz de l'organisme en fin de décompression explosive mais l'évolution finale du système, longtemps après que la décompression est terminée, encore appelé stade de resaturation

(1) *J. Aeronaut. Sc.*, 13, 1946, p. 143.

après détente. Un calcul aisé confirme que le temps de resaturation est toujours très important par rapport à la durée d'une décompression explosive.

L'expansion libre en fin de décompression est donc bien donnée par la formule (1) et non par la formule (2). Cette conclusion met évidemment en question la validité des formules où l'expansion libre intervient et est représentée par la formule (2).

Lorsque l'expansion du gaz contenu est limitée par les propriétés du contenant, plusieurs cas sont possibles. L'expansion peut en effet être limitée par le volume maximum V que peut offrir le contenant, par des forces élastiques s'opposant à l'expansion ou par la combinaison des deux. Mais dans tous les cas où la décompression entraîne l'expansion maximum possible V/V_i on observe une surpression dp qui est au moins égale à :

$$dp = p_c\left(\frac{V_i}{V}\right)^n - p_a. \tag{3}$$

Ces résultats sont immédiatement applicables à l'étude des diverses modalités d'expansion dans les différents organes creux.

ZOOLOGIE. — *Un nouveau cas de parthénogénèse chez les Oniscoïdes (Crustacés Isopodes terrestres).* Note de M. **Jean-Jacques Legrand**, présentée par M. Louis Fage.

Parmi les espèces d'origine méditerranéenne de l'île d'Aix (Charente-Maritime) figurent trois espèces appartenant au genre *Platyarthrus* qui groupe des Oniscoïdes myrmécophiles : *P. Hoffmannseggi* Brdt., *P. costulatus* B. L. et une sous-espèce endémique : *P. Schöblii aiasensis* Legrand, apparentée à une forme peuplant tout le pourtour de la Méditerranée et la zone atlantique chaude, où elle se subdivise en nombreuses sous-espèces (Legrand, 1953).

Dans l'ensemble de leur aire de répartition, les espèces du genre *Platyarthrus* sont considérées par les auteurs qui ont étudié la répartition des sexes, comme présentant une spanandrie assez accentuée : Arcangeli (1931) : 39 ♂ pour 100 ♀, soit 28 % de ♂ chez *P. Hoffmannseggi*; Vandel (*in litteris*) pour la même espèce : Castenet : 15 ♂, 63 ♀, soit 19 % de ♂; Toulouse : 13 ♂, 32 ♀, soit 28,8 % de ♂.

Or les récoltes effectuées à l'île d'Aix sur les trois espèces précitées ont donné des résultats remarquablement distincts : *P. Hoffmannseggi* : 19 ♂, 24 ♀ (44 % de ♂); *P. costulatus* : 41 ♂, 53 ♀ (46 % de ♂), soit pour ces deux espèces une proportion de mâles normale pour un Oniscoïde; *P. Schöblii aiasensis*, les 136 individus récoltés en trois ans, aussi bien au printemps qu'en été, *sont tous femelles.*

Des élevages ont été entrepris pour résoudre le problème que pose cette

répartition anormale des sexes. Malgré la constante cohabitation de *P. Schöblii aiasensis* avec les fourmis, ces élevages sont possibles indépendamment de celles-ci, mais beaucoup plus difficiles que ceux concernant *P. costulatus*, espèce qui se rencontre assez souvent indépendamment des fourmis.

En mai 1952, 11 femelles de *P. Schöblii aiasensis* récoltées à l'île d'Aix ont été mises en élevages : 5 sont restées stériles en 1952 et 1953 (n°s 5,6, 7, 8, 10), les 6 autres se sont comportées ainsi :

— en 1952, la femelle n° 4 a mis bas une portée de 5 pulli fin mai, les femelles n°s 1, 2, 3, 9, 11 ont mis bas chacune une portée de 1 pullus en août. *Tous ces pulli se sont différenciés en femelles*;

— en 1953 : seules les femelles n°s 1, 3, 4 et 11 ont survécu : les 3 premières ont donné de nouvelles portées de 1 pullus en juin et juillet, *également femelles*, la femelle n° 11 est restée stérile.

Il est à noter que cette faible fécondité ne paraît pas en rapport avec la captivité, car 5 femelles récoltées le 29 août 1953 ont mis bas, deux jours après, au laboratoire, des portées de 1 à 2 pulli.

Chez la plupart des Oniscoïdes, la femelle étant susceptible de conserver du sperme dans ses voies génitales capable de féconder la ponte de l'année suivante, il importait d'observer le comportement des femelles nées au laboratoire et demeurées vierges du fait de l'absence de mâles dans les élevages. Seule la descendance de la femelle n° 4 a pu être suivie : sur les 5 femelles issues de cette portée, 3 ont pu être conservées, l'une a mis bas le 1er août 1953 une portée de 1 pullus. *Ce résultat démontre donc d'une façon indiscutable l'existence de la parthénogénèse chez* P. Schöblii aiasensis.

Jusqu'ici la parthénogénèse n'était connue chez les Oniscoïdes que pour *Trichoniscus pusillus pusillus* Brdt. Vandel, qui l'a étudiée (1922-1928), la définit comme un exemple de *parthénogénèse géographique*, c'est-à-dire caractérisée par l'existence de sous-espèces voisines (*T. pusillus provisorius, T. pusillus alticola, T. pusillus noricus*) qui se reproduisent par la voie bisexuée, tandis que la première se reproduit par parthénogénèse constante. Ces sous-espèces occupent par ailleurs des aires géographiques plus ou moins distinctes, la sous-espèce parthénogénétique étant plus septentrionale que les sous-espèces bisexuées. Malgré la rareté des mâles de *Platyarthrus Schöblii* il semble bien que les sous-espèces méditerranéennes et atlantiques chaudes (Canaries, Maroc, Portugal) soient bisexuées comme c'est le cas chez toutes les autres espèces du genre *Platyarthrus*. Les mâles sont en effet connus chez *P. Schöblii Schöblii, P. S. esterelanus, P. S. lusitanus*. Ainsi *P. S. aiasensis* correspond très probablement à un deuxième exemple de parthénogénèse géographique chez les Oniscoïdes. Cette parthénogénèse s'accompagne-t-elle de polyploïdie, comme Vandel a montré qu'il en était de règle chez la plupart des cas de parthénogénèse géogra-

phique ? Une étude en cours s'efforcera de le préciser. Mais il est permis d'en douter au premier abord car la polyploïdie s'accompagne de gigantisme, alors que l'espèce en question est beaucoup plus petite que les sous-espèces voisines bisexuées. Il s'agit en tous cas d'une espèce naissante, qui semble végéter à la limite de l'aire de répartition de l'espèce comme en témoigne sa faible fécondité. La parthénogénèse peut avoir apporté un élément de survie car les mâles des Oniscoïdes résistent moins bien que les femelles à de mauvaises conditions d'élevage.

CYTOCHIMIE. — *Les inclusions protéiques de l'œuf de* Parascaris equorum. Note (*) de MM. **Emmanuel Fauré-Frémiet**, **Jean-Pierre Ebel** et Mme **Juliette Colas**, transmise par M. Robert Courrier.

L'étude cytochimique des inclusions de l'oocyte de *Parascaris equorum*, connues sous le nom de « boules hyalines » de Van Beneden, montre leur nature protéique. Celle-ci est vérifiée après isolement et examen chimique de la substance qui les constitue.

L'oocyte de l'*Ascaris megalocephala* (*Parascaris equorum*) accumule au cours de son accroissement une quantité importante de glycogène (1) et deux sortes de corps figurés : les cristalloïdes et les boules hyalines décrites par E. Van Beneden (2).

Les cristalloïdes paraissent être constitués par un ester de l'alcool ascarylique (1). En ce qui concerne les boules hyalines, Fauré-Frémiet (1) a conclu de leurs caractères de solubilité, de quelques réactions cytochimiques et de leur étude après isolement en milieu alcalin (non suivi de purification) qu'elles sont principalement constituées par un phosphate de calcium et par une très faible quantité de protéine. Cependant K. Wottge (3) n'a pas pu caractériser le calcium par la réaction cytochimique à l'alizarine sulfonate de sodium, tandis que J. Panijel (4) vérifie leur constitution phosphorée minérale par une étude cytochimique (réaction de Serra et Queiroz Lopes positive) et chimique.

Les « boules hyalines » apparaissent, dans les oocytes récemment isolés dans une solution isotonique de saccharose, comme des sphérules plus réfringentes que le cytoplasme et contenant parfois des vacuoles; elles se colorent en bleu par les bleus de Nil et de crésyl brillant, qui mettent

(*) Séance du 15 juillet 1953.

(1) E. Fauré-Frémiet, *Arch. Anat. Micr.*, 15, 1913, p. 437.

(2) *Arch. Biol.*, 4, 1883, p. 265.

(3) *Protoplasma*, 29, 1937, p. 31.

(4) *Métabolisme des nucléoprotéines dans la gamétogénèse et la fécondation*, Hermann, Paris, 1951, p. 80 et 162.

fréquemment en évidence l'apparente séparation d'une couche corticale plus réfringente et plus colorable.

Nous nous sommes proposés : 1° de trouver un fixateur correct et une coloration élective permettant de suivre le devenir de ces inclusions au cours de la croissance de l'oocyte et du développement de l'œuf fécondé; 2° de préciser leurs caractères cytochimiques; 3° de mettre au point une méthode d'isolement et de purification de la substance constitutive de ces boules pour en effectuer l'analyse chimique.

1. La plupart des mélanges fixateurs acétiques dissolvent les boules hyalines; certains réactifs (alcooliques en particulier) précipitent leur substance de manière réversible, de sorte que celle-ci disparaît ultérieurement au cours des colorations; le mélange de Bouin à l'acide trichloracétique, les mélanges au bichromate-sublimé-formol et le sublimé à saturation assurent la précipitation irréversible de ces éléments et permettent leur coloration élective par le bleu d'aniline acide après mordançage phosphomolybdique (technique de Mallory).

On peut alors constater que ces inclusions augmentent en nombre et en dimension au cours de l'accroissement de l'oocyte; puis elles se disposent à la périphérie de l'œuf fécondé pour ensuite se fusionner et disparaître dans le liquide périovulaire.

2. La microincinération soit des oocytes desséchés, soit des coupes d'ovaires fixés au liquide de Bouin trichloracétique montre beaucoup moins de cendres à la place occupée par les boules hyalines que dans le réseau protoplasmique qui les entoure. Ces inclusions sont donc principalement constituées par des composés organiques.

La réaction de précipitation *in situ* des phosphates minéraux par les sels de plomb, suivie de leur révélation par le sulfure d'ammonium sous forme de sulfure de Pb noir est négative; de même celles du phosphore organique selon Angeli et Serra et Queiroz Lopes. Les réactions caractéristiques des lipides, des polysaccharides et des acides nucléiques sont négatives. Par contre, plusieurs réactions des protéines sont positives : bleu de bromophénol mercurique, Millon, xanthoprotéique.

On doit donc conclure que les constituants principaux des boules hyalines sont des protéines; celles-ci donnent une réaction négative pour les groupes SH.

3. Le contenu des boules hyalines est soluble dans l'eau distillée, les solutions salines à faible concentration (ClNa à 0,85 % par exemple), l'alcool à 50 ou 60°, de nombreux acides minéraux et organiques (acides chlorhydrique, sulfurique, acétique, oxalique, par exemple) et les bases à concentration inférieure à la normalité. Leur contenu est insoluble dans les solutions de ClNa à 10 %; de SCNK 2M (qui disperse le cytoplasme),

dans l'alcool à 90°, dans l'acide trichloracétique à 5 % et dans les bases à concentration supérieure à la normalité.

Ces particularités ont permis de mettre au point diverses méthodes d'isolement de la substance constitutive des boules, suivies de sa purification par dissolution et précipitation répétées, les polysaccharides entraînés étant éliminés par l'alcool à 60°.

La substance isolée donne une solution aqueuse coagulable par la chaleur, mais de manière réversible. Elle contient 16,2 % d'azote et seulement des traces de phosphore; elle donne les réactions des protéines (xanthoprotéique, biuret, Millon); la réaction du soufre au plombite de sodium et celles des glucides selon Dische sont négatives.

Les premiers résultats d'une étude chimique actuellement en cours ont permis la mise en évidence chromatographique, après hydrolyse, d'un certain nombre d'acides aminés avec une assez forte proportion de proline. L'électrophorèse à pH 8,6 et à pH 3,5 accuse, en dépit d'une très faible mobilité, l'existence d'au moins deux pics, indiquant ainsi le caractère hétérogène du constituant protéique isolé.

Ces faits permettent dès maintenant de conclure que les « boules hyalines » de Van Beneden représentent un vitellus protéique et que l'idée d'un vitellus minéral [4] propre à l'œuf de l'*Ascaris* doit être abandonnée. On remarquera d'autre part, les propriétés physicochimiques assez particulières de la protéine constitutive de ces inclusions, dont l'étude est en cours.

La séance est levée à 15 h 40 m.

R. C.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

Ouvrages reçus pendant les séances de juillet 1953.

(*suite et fin*).

Sonderdruck aus *Phytopathologische Zeitschrift.* Band 20, Heft 1 (1952) : aus dem Institut für spezielle Botanik der Eidg. Technischen Hochschule in Zürich : *Über Fusarinsäure, ein zweites Welketoxin des* Fusarium lycopersica *Sacc*, von Ernst Gäumann, St. Naef-Roth und H. Kobel. Heft 2 (1953) : id. *Über einen mutmasslichen Desensibilisierungseffekt bei einem Welketoxin*, von Ernst Gäumann und St. Naef-Roth; 2 fasc. 24,5 cm.

Swedish polar year Expedition Sveagruvan, Spitzbergen, 1932-1933. *General introduction. Terrestrial magnetism.* Published under the direction of the Swedish National Committee for geodesy and geophysics. Stockholm, 1939; 1 fasc. 30 cm.

Institut des Parcs Nationaux du Congo Belge. *Exploration du Parc National de l'Upemba.* Mission G. F. de Witte en collaboration avec W. Adam, A. Janssens, L. van Meel et R. Verheyen (1946-1949). Fasc. 6 : *Reptiles*, par G. F. de Witte (Bruxelles). Fasc. 16 : *Gyrinidæ* (*Coleoptera adephaga*), von Georg Ochs (Hannover). Bruxelles, 1953; 2 fasc. 27,5 cm.

Id. *Exploration du Parc National Albert.* Mission G. F. de Witte (1933-1935). Fasc. 79 : *Dermaptera*, by Walter Douglas Hincks (Manchester); *Hemiptera : Cixiidæ*, par Henri Synave (Bruxelles); *Reduviidæ*, par André Villiers (Dakar); *Coleoptera : Lamiinæ*, par Stephan Breuning (Paris); *Chrysomelinæ*, par Jan Bechyné (München); *Diptera : Celyphidæ*, par Paul Vanschuytbroeck (Bruxelles); *Hippoboscidæ and Nycteribiidæ*, by Joseph C. Bequaert (Cambridge, Mass); *Hymenoptera : Argidæ*, par Jean Pasteels (Bruxelles). Bruxelles, 1953; 1 fasc. 27,5 cm.

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SEANCE DU LUNDI 28 SEPTEMBRE 1953.

PRÉSIDENCE DE M. AUGUSTE CHEVALIER.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS
DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE

M. **Gaston Dupouy** rend compte à l'Académie de la remise à la France, par le Directeur du Fonds national de la Recherche scientifique belge, du Bathyscaphe FNRS3, qui a eu lieu à Toulon, le jeudi 24 septembre, en présence du Ministre de l'Éducation nationale et du Secrétaire d'État à la Marine nationale.

Il rappelle que ce bateau a pu récemment descendre à la profondeur de 2100 m jamais encore atteinte et exprime l'espoir qu'il permettra d'élargir considérablement le champ de la prospection scientifique du domaine sous-marin et l'étude de la vie dont il est le siège.

M. **Pierre Lejay** rend compte à l'Académie des travaux de la Commission gravimétrique internationale qui s'est réunie sous sa présidence à Paris du 21 au 25 septembre. Cette Commission fondée par l'Association internationale de Géodésie lors de l'Assemblée Générale de Bruxelles en 1951, composée d'un délégué par Nation, a pour mission d'étudier les dispositions à prendre pour assurer l'établissement d'un réseau gravimétrique homogène étendu à la Terre entière.

La Commission a tout d'abord entendu le compte rendu des travaux exécutés au cours de ces dernières années. Non seulement, en de nombreuses régions, les réseaux gravimétriques se sont beaucoup développés, mais aussi de vastes campagnes à l'échelle mondiale ont cherché à établir des connexions multiples entre les stations de référence et à poser des points de référence pour les réseaux futurs.

La première question à examiner était celle de la sécurité et de la précision de l'étalonnage des gravimètres qui ont été utilisés pour ces travaux de caractère international, basé sur des mesures pendulaires diverses. La comparaison des résultats obtenus dans des stations communes ont montré que l'étalonnage des gravimètres utilisés aux États-Unis (réseau Woollard) basé sur les mesures pendulaires britanniques et australiennes, l'étalonnage des gravimètres français

(réseau J. Martin) basé sur l'ensemble des mesures pendulaires européennes, et l'étalonnage des gravimètres utilisés par C. Morelli, basé sur les mesures pendulaires allemandes, s'accordaient à environ 3 et 4 pour dix-mille près. Bien que ce résultat soit déjà presque suffisant pour les besoins de la géodésie, la Commission a considéré les avantages qu'il y aurait à établir des bases d'étalonnage en Amérique et en Europe, au moyen de mesures pendulaires de très haute précision et elle a examiné les conditions dans lesquelles de telles bases pourraient être établies, indépendamment, et comparées entre elles.

Pour assurer le développement d'un réseau mondial homogène précis, la Commission a établi le projet d'un réseau de premier ordre, comportant une trentaine de stations au maximum, qui seraient reliées entre elles par des mesures pendulaires et au moyen de gravimètres; l'emploi de ces derniers est particulièrement indiqué pour relier les stations où la valeur de la Pesanteur est sensiblement la même puisque, dans ce cas, l'incertitude sur l'étalonnage n'apporterait pas d'erreur sensible. Les conditions d'emploi des pendules pour les liaisons des points de premier ordre et pour la liaison à ce réseau fondamental des stations nationales constituant le second ordre, ont été longuement examinées; en particulier l'influence du champ magnétique terrestre sur les pendules d'invar, des microséismes, et les actions des variations de température au cours des transports des pendules ont été discutées. Des recommandations ont été adressées aux géodésiens de divers pays qui pourraient prendre la responsabilité de liaisons déterminées.

La question de l'extension des mesures en mer a fait l'objet d'un examen approfondi. Il est regrettable que pour l'instant seulement trois Nations aient effectué récemment des mesures en sous-marin : les États-Unis, la Grande-Bretagne et l'Espagne. L'attention a été attirée sur les possibilités qui s'offrent d'utiliser à des fins géodésiques les nouveaux instruments qui permettent de faire des mesures de Pesanteur en posant les appareils sur le fond dans les mers peu profondes.

Enfin la Commission a examiné les moyens de rassembler l'énorme documentation gravimétrique. Le Bureau gravimétrique international de Paris a été chargé de cette tâche; il a été fortement recommandé à tous les services gravimétriques de faire parvenir au Bureau toutes les données présentant un intérêt international, avec suffisamment de détails pour en permettre une étude critique. En particulier les observations pendulaires destinées à l'établissement des bases d'étalonnage, les observations relatives aux liaisons des points de premier ordre et de deuxième ordre devraient être communiquées aussitôt les observations terminées. Les cartes d'altitude moyenne doivent être également rassemblées par le Bureau. Celui-ci cherchera à faire ou à provoquer des études de ces documents; il communiquerait les données nécessaires à tous les géodésiens qui désireraient entreprendre de telles études.

Sur tous ces points, un accord unanime s'est établi entre les délégués qui représentaient dix-neuf nations; on peut donc espérer que des progrès sensibles seront accomplis dans un avenir très proche par une coordination des efforts de tous les géodésiens du monde.

M. **André Danjon** informe l'Académie qu'il a assisté, du 3 au 5 septembre, à un colloque d'Astrométrie, organisé à la Northwestern University, Evanston (Illinois) par le National Research Council des États-Unis.

Au programme de cette conférence, figuraient notamment l'amélioration des catalogues d'étoiles fondamentales, la détermination des mouvements propres et le perfectionnement des instruments.

M. Danjon entretient, en outre, l'Académie de la participation française à l'Année géophysique internationale 1957-1958 et à l'opération des Latitudes et Longitudes organisée pour la même date. Il émet le vœu que les crédits nécessaires à l'exécution du programme de recherches, établi par la Commission spécialement désignée à cet effet par l'Académie, soient mis prochainement à la disposition de cette Commision par les Pouvoirs publics.

MÉCANIQUE. — *Expression généralisée du théorème de réciprocité.* Note (*) de M. **Gustavo Colonnetti.**

Nous avons terminé la Note précédente (¹) en affirmant que l'expression générale de la réciprocité entre différents états d'équilibre comprend comme des cas particuliers les théorèmes connus de la théorie classique de l'élasticité et de la moderne théorie des états de coaction.

Pour le démontrer on procède de la façon suivante :

Il suffit de supposer l'absence de toute déformation non élastique dans l'un comme dans l'autre des états d'équilibre considérés, soit

$$\bar{\varepsilon}'_x = \bar{\varepsilon}'_y = \ldots = \bar{\gamma}'_{xy} = \bar{\varepsilon}''_x = \bar{\varepsilon}''_y = \ldots = \bar{\gamma}''_{xy} = 0$$

et l'on obtiendra tout de suite la relation

$$\int_V [F'_x u'' + F'_y v'' + F'_z w''] \, dV + \int_S [P'_x u'' + P'_y v'' + P'_z w''] \, dS$$
$$= \int_V [F''_x u' + F''_y v' + F''_z w'] \, dV + \int_S [P''_x u' + P''_y v' + P''_z w'] \, dS,$$

où l'on reconnaît immédiatement le principe énoncé par Betti (²) :

(*) Séance du 21 septembre 1953.

(¹) *Comptes rendus*, **237**, 1953, p. 589.

(²) G. Colonnetti, *Scienza delle Costruzioni*. Einaudi, Torino, 1953, p. 377.

Étant donnés deux différents états de déformation d'un corps élastique, relatifs à deux différents systèmes de forces extérieures, le travail que les forces du premier système accompliraient si à leurs points d'application on attribuait les déplacements qui caractérisent la seconde déformation, est égal au travail qu'accompliraient les forces du second système si à leurs points d'application on attribuait les déplacements qui caractérisent la première déformation.

Il suffit d'autre part de supposer l'absence de toute déformation non élastique dans un seulement des deux états d'équilibre, par exemple dans le premier :

$$\bar{\varepsilon}'_x = \bar{\varepsilon}'_y = \ldots = \bar{\gamma}'_{xy} = 0$$

tandis que dans l'autre on supposera nulles toutes les forces appliquées :

$$F''_x = F''_y = F''_z = P''_x = P''_y = P''_z = 0,$$

de manière qu'il se réduise à un simple état de coaction.

On obtiendra alors l'équation

$$\int_V [F'_x u'' + F'_y v'' + F'_z w''] \, dV + \int_S [P'_x u'' + P'_y v'' + P'_z w''] \, dS$$
$$= \int_V [\sigma'_x \bar{\varepsilon}''_x + \sigma'_y \bar{\varepsilon}''_y + \ldots + \tau'_{xy} \bar{\gamma}''_{xy}] \, dV$$

qui exprime de la façon la plus générale le second principe de réciprocité ([3]) :

La somme des produits des composantes d'une déformation non élastique arbitrairement imposée au corps, par les composantes correspondantes des contraintes dues à un système quelconque de forces extérieures, est égale au travail que ces forces extérieures accompliraient dans le changement de configuration déterminé par la déformation non élastique.

Il suffit enfin de supposer que, dans l'un comme dans l'autre des états d'équilibre considérés, les forces extérieures soient toutes nulles :

$$F'_x = F'_y = F'_z = P'_x = P'_y = P'_z = F''_x = F''_y = F''_z = P''_x = P''_y = P''_z = 0.$$

Entre les deux états de coaction qu'on vient ainsi de caractériser devra subsister la relation

$$\int_V [\sigma'_x \bar{\varepsilon}''_x + \sigma'_y \bar{\varepsilon}''_y + \ldots + \tau'_{xy} \bar{\gamma}''_{xy}] \, dV = \int_V [\sigma''_x \bar{\varepsilon}'_x + \sigma''_y \bar{\varepsilon}'_y + \ldots + \tau''_{xy} \bar{\gamma}'_{xy}] \, dV$$

qui exprime d'une façon tout à fait générale la réciprocité entre coactions ([4]) :

Etant donnés deux différents états de coaction d'un même corps élastique, relatifs à deux systèmes arbitraires de déformations non élastiques, la somme des produits des composantes des déformations non élastiques qui déterminent le

([3]) G. Colonnetti, *loc. cit.*, p. 385, 386 et 428.

([4]) G. Colonnetti, *loc. cit.*, p. 430.

premier état de coaction par les correspondantes contraintes du second, est égale à la somme des produits des composantes des déformations non élastiques qui déterminent le second état de coaction par les contraintes correspondantes du premier.

Le fait que ces trois théorèmes soient des cas particuliers et tout à fait indépendants de la formule générale que je viens d'établir, n'est pas sans importance : il mérite au contraire d'être souligné ne fût-ce que pour mettre fin, une fois pour toutes, aux vains efforts de déduire ces théorèmes l'un de l'autre à l'aide d'artifices plus ou moins ingénieux ([5]).

M. **Léopold Escande** adresse en hommage à l'Académie la première Partie de son Ouvrage intitulé : *Nouveaux compléments d'hydraulique,* qui fait partie des *Publications scientifiques et techniques du Ministère de l'Air* et dont M. **Charles Camichel** a écrit la *Préface*.

M. **Henry Norris Russell** adresse en hommage à l'Académie un Mémoire publié en collaboration avec M. John Ellsworth Merrill et intitulé : *The Determination of the Elements of Eclipsing Binaries.*

L'Ouvrage suivant est présenté par M. **Joseph Pérès.**

Table des fonctions de Legendre associées. Fonction associée de première espèce $P_n^m(\cos\theta)$. Premier fascicule : [n : —0,5(0,1)10], [m : 0(1)5], [θ : 0(1)90°], calculées pour le Centre National d'études des télécommunications par le Service mécanographique de l'Armée de terre.

CORRESPONDANCE.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Albert Einstein. *L'éther et la théorie de la Relativité. La géométrie et l'expérience.* Traduit de l'allemand par Maurice Solovine. Troisième édition.

2° Publications scientifiques et techniques du Ministère de l'Air. N° 282. *Régularité et séries divergentes,* par Pierre Vernotte. Ouvrage suivi d'une postface du même auteur : *Propos d'un ignorant.*

([5]) *Voir* à ce propos la Note où M. Albenga s'efforce de présenter le second principe de réciprocité (dans la forme incomplète et inexacte due à Land) comme une conséquence du théorème de Betti (G. Albenga, *Atti della R. Accademia delle Scienze di Torino*, 30, 1915).

ALGÈBRE ET TOPOLOGIE COMBINATOIRE. — *Sur les algèbres extérieures et les algèbres de Clifford en tant que produits croisés et sur la notion de complexe simplicial.* Note de M. **Jacques Riguet**, présentée par M. Jacques Hadamard.

On peut définir les algèbres extérieures et les algèbres de Clifford comme des produits croisés d'un corps par un anneau booléen. Il y a équivalence entre le concept de système de facteurs de Grassmann et le concept de complexe simplicial. On pourrait généraliser en supposant que l'anneau booléen est remplacé par un p-anneau.

Soit K un corps de caractéristique $\neq 2$. Etant donné un ensemble E, nous avions désigné (1) par $\mathfrak{T}(K)$ le sous-ensemble de K^E constitué par les suites $u \in K^E$ dont le support est fini.

Nous allons supposer que E est muni d'une structure d'algèbre de Boole atomique généralisée (2) dans laquelle la différence symétrique de deux éléments x et y est notée $x \oplus y$ et leur borne inférieure xy. Nous dirons qu'une matrice $\gamma \in K^{E\times E}$ est un système de facteurs (3) sur E lorsque

$$\gamma(x, y)\gamma(x\oplus y, z) = \gamma(x, y\oplus z)\gamma(y, z).$$

C'est là la condition nécessaire et suffisante pour que la γ-convolution $u_\gamma v$ des deux suites u et v définie par

$$u_\gamma v(x) = \sum_{y\oplus z = x} \gamma(y, z)\, u(y)\, v(z)$$

soit associative.

Nous dirons qu'une matrice $\gamma \in K^{E\times E}$ est multiplicative lorsque

$$\gamma(x\oplus y, z\oplus t) = \gamma(x, z)\gamma(x, t)\gamma(y, z)\gamma(y, t).$$

Toute matrice multiplicative est un système de facteurs.

Si γ est une matrice multiplicative telle que $\gamma(x, x) = 1$ si $x = 0$ et $\gamma(x, x) = -1$ si $x \neq 0$, alors la γ-convolution correspondante sera appelée multiplication de Clifford et $\mathfrak{T}(K)$, muni de l'addition habituelle et de cette multiplication (associative), l'algèbre de Clifford sur E.

Si γ est un système de facteurs tel que $\gamma(x, y) = \pm 1$ si $xy = 0$ et $\gamma(x, y) = 0$ si $xy \neq 0$ et si $\gamma(x, y) = (-1)^{d(x)d(y)}\gamma(y, x)$ (4) alors la γ-convolution correspondante sera appelée multiplication de Grassmann et $\mathfrak{T}(K)$ muni de

(1) *Cf.* J. Riguet, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1839. Il s'agisssait là de suites numériques, mais cela ne change rien.

(2) Au sens de Stone, *Amer. J. Math.*, 57, 1935; *voir* aussi G. Birkhoff, *Lattice theory*, 2e édit., p. 70, ex. 5.

(3) *Cf.* Bourbaki, *Algèbre*, chap. II.

(4) $d(x)$ désignant la longueur de toute chaîne maximale de l'ordre booléen de E joignant 0 à x. *Cf.* G. Birkhoff, *op. cit.*

l'addition habituelle et de cette multiplication (associative) l'algèbre extérieure sur E.

On montre alors que lorsque E est fini, ces définitions coïncident, à un isomorphisme près, avec les définitions classiques.

Soit γ une convolution de Grassmann. Nous noterons $u \wedge v$ la γ-convolution des deux suites $u, v \in \mathfrak{L}(K)$.

Supposons que E a un plus grand élément, autrement dit, que E est une algèbre de Boole atomique. On peut alors définir le « complément » u' de $u \in \mathfrak{L}(K)$ par $u'(x) = \gamma(x', x) u(x')$, x' désignant le complément de x dans E. On a $u'''' = u$ [5].

On définit le produit intérieur à gauche (droite) de deux suites u, v par

$$u \rfloor v = (u \wedge v')''', \qquad u \lfloor v = (u''' \wedge v)'.$$

On montre alors que si le support de u est inclus dans l'ensemble I des atomes de E la matrice i_u définie par $i_u v = v \lfloor u$ est une ω antidérivation [6] relativement à la matrice diagonale ω telle que $\omega(x, x) = (-1)^{d(x)}$ [7] et le support de la matrice i_u est inclus dans la relation de consécutivité booléenne sur E.

En particulier, si $p \in I$, $i_{f_I}(x \oplus p, x) = \gamma(p, x)$, ce qui montre que γ est déterminée par la dérivation i_{f_I}. Autrement dit il y a équivalence entre le concept de système de facteurs de Grassmann et le concept de complexe simplicial déterminé par une matrice d'incidence [8].

Dans une prochaine Note nous étendrons ces considérations à la cohomologie des groupes au sens d'Eilenberg.

Signalons que l'on pourrait d'une manière évidente définir, à l'aide de ce qui précède, des algèbres extérieures et des algèbres de Clifford généralisées en supposant que E est un p-anneau au sens de Montgomery et Mac Coy.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur quelques inégalités concernant une classe d'intégrales de Dirichlet.* Note de M. **Alexandre Dinghas**, présentée par M. Jacques Hadamard.

Désignons par S_n la périsphère-unité $\xi_1^2 + \ldots + \xi_n^2 = 1$ et par $\psi(x)$ la fonction $\sin \sqrt{K} x : \sqrt{K}$, K étant une constante réelle. Alors l'espace donné par son élément linéaire

$$ds^2 = dl^2 + \psi^2(l)(d\xi_1^2 + \ldots + d\xi_n^2) \tag{1}$$

([5]) La dualité booléenne n'est donc pas conservée par l'immersion de E dans $\mathfrak{L}(K)$ mais transformé en « quaternarité ».

([6]) La matrice α est dite ω-antidérivation si $\alpha\omega + \omega\alpha = 0$, $\alpha(u \wedge v) = (\alpha u) \wedge v + (\omega u) \wedge (\alpha v)$.

([7]) *Cf.* Koszul, *Bull. Soc. Math. France*, 78, 1950, p. 71.

([8]) *Voir* S. Lefschetz, *Algebraic topology* (*Colloq. publ.*, n° 27, chap. III, § 5, p. 92).

représente un espace C^n à courbure constante K. Pour $K > 0$, nous nous bornons dans la suite au cas d'un espace sphérique, en admettant que l'on a $0 \leqq \sqrt{K}\, l \leqq \pi$.

Soit $P(l, \xi_1, \ldots, \xi_n)$ un point quelconque de C^n et soit dO_n son élément de volume. En supposant que la fonction $\upsilon = \upsilon(P)$ est une fonction non négative et bornée de P deux fois différentiable et nulle sur la frontière d'un ensemble ouvert $A \subset C^n$, on peut interpréter l'intégrale

$$J(\upsilon) = 2\int_A \upsilon\, dO_n, \tag{2}$$

comme le volume non euclidien V(M) d'un corps M dans l'espace Z^{n+1}

$$ds_1^2 = ds^2 + dy^2 \qquad (-\infty < y < +\infty) \tag{3}$$

et symétrique par rapport au plan $y = 0$. Cela étant, nous introduisons la fonction $\tau(l)$ par l'équation

$$\tau(l) = \omega_n \int_0^l \psi^{n-1}(\alpha)\, d\alpha \tag{4}$$

ω_n représentant la mesure totale de S_n et posons

$$\sigma(l) = \tau(l) : \tau'(l).$$

Alors en admettant pour la frontière de A certaines conditions de régularité et en observant que la surface O(M) de M est donnée par l'équation

$$O(M) = 2\int_A \sqrt{1 + \nabla(\upsilon)}\, dO_n, \tag{5}$$

$\nabla(\upsilon)$ signifiant la première expression différentielle de Beltrami dans C^n, on peut démontrer l'inégalité

$$q\int_A \sqrt{1 + \nabla(\upsilon)}\, dO_n \geqq \int_A \upsilon\, dO_n + 2\omega_n \int_0^{l_0} \sqrt{q^2 - \sigma^2(\alpha)}\, \psi^{n-1}(\alpha)\, d\alpha, \tag{6}$$

l_0 étant défini par l'équation

$$\int_A dO_n = \tau(l_0).$$

et q étant égal à $\sigma(l_0)$.

La démonstration de (6) se fait par des méthodes dues à M. Erhard Schmidt en appliquant en même temps à M la symétrisation de Schwarz-Schmidt qui comme on sait conduit à un corps de révolution $\overline{M}$ dans Z^{n+1} ayant le même volume que M et une surface au plus égale à O(M).

En remplaçant maintenant dans (6) u par $u : \varepsilon$ ($\varepsilon > 0$) et en faisant tendre ε vers zéro après multiplication par ε, on tire l'inégalité

$$q\int_A \nabla(\upsilon)^{\frac{1}{2}}\, dO_n \geqq \int_A \upsilon\, dO_n. \tag{7}$$

Cette inégalité est valable pour toute valeur de la courbure K et pour toute fonction non négative, différentiable et nulle sur la frontière de A.

Plus généralement en appliquant l'inégalité connue de Hölder à (7) écrite pour $v = u^{2a}$, on prouve pour toute fonction u différentiable et s'annulant sur la frontière de A,

$$(8) \qquad (2aq)^{2a}\int_A \nabla^a(u)\,dO_n \geqq \int_A u^{2a}\,dO_n \qquad (a \geqq 1).$$

Les inégalités (7) et (8) permettent des applications intéressantes sur le problème de l'estimation de l'ordre d'une fonction harmonique ou sousharmonique dans R^n sachant que celle-ci reste bornée sur des multiplicités données s'étendant jusqu'à l'infini. Je reviendrai prochainement sur cette question.

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Sur une forme générale du théorème de Phragmén-Lindelöf.* Note de M. **Joseph Hersch**, présentée par M. Paul Montel.

Une modification de la définition usuelle des longueurs extrémales livre immédiatement une inégalité exacte et plus forte que celle de Strebel [1]. Cette inégalité indique le comportement asymptotique des modules et de la mesure harmonique (*voir* la figure). D'où un énoncé des deux théorèmes de Phragmén-Lindelöf, qui ne suppose nullement que les arcs emboîtés θ_λ soient rectilignes ou circulaires.

1. Par *longueur extrémale* d'une famille de courbes $\{c\}$, nous entendons la grandeur $L_{\{c\}}$ telle qu'elle a été définie dans une Note antérieure [2]. Cette définition se distingue de celle d'Ahlfors et Beurling [3] en ceci : on ne suppose pas l'existence des intégrales; en lieu et place de cette hypothèse interviennent les intégrales supérieure et inférieure de Darboux. La modification ainsi apportée abrège et simplifie les démonstrations, en les réduisant à l'essentiel.

2. Soient $\{c_1\}$ et $\{c_2\}$ deux familles de courbes. L'inégalité

$$(1) \qquad L^{-1}_{\{c_1\}\cup\{c_2\}} \leqq L^{-1}_{\{c_1\}} + L^{-1}_{\{c_2\}}$$

est très facile à démontrer : en effet, si la répartition ρ_1 est concurrente pour $\{c_1\}$ et si ρ_2 est concurrente pour $\{c_2\}$, il s'ensuit que $\rho(z) = \max(\rho_1(z), \rho_2(z))$ est concurrente pour $\{c_1\}\cup\{c_2\}$. M. K. Strebel [1] a démontré, pour la définition d'Ahlfors et Beurling, l'inégalité plus faible $L^{-\frac{1}{2}}_{\{c_1\}\cup\{c_2\}} \leqq L^{-\frac{1}{2}}_{\{c_1\}} + L^{-\frac{1}{2}}_{\{c_2\}}$. L'inégalité (1) ne peut plus être améliorée, car l'égalité a lieu chaque fois que $\{c_1\}$ et $\{c_2\}$ couvrent des ensembles disjoints.

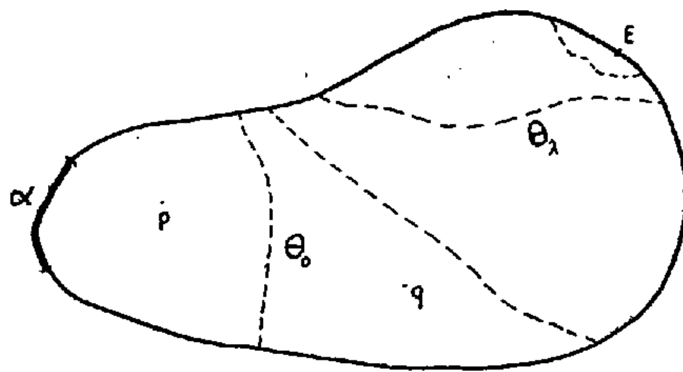
---

(1) *Ann. Acad. Sc. Fenn.*, sér. A1, *Math.-Phys.*, 90, 1951.

(2) J. Hersch, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 569.

(3) *Acta Math.*, 83, 1950, p. 114.

3. Soient (*figure*) G un domaine de Jordan de frontière Γ; α un arc-frontière; $\{\theta_\lambda\}$ $(0 \leqq \lambda < \infty)$ une famille d'arcs de Jordan dans G, à extrémités sur $\Gamma - \alpha$, tels que, si $\lambda' < \lambda < \lambda''$, θ_λ sépare α et $\theta_{\lambda'}$ de $\theta_{\lambda''}$, et se refermant, lorsque $\lambda \to \infty$, sur un point E de Γ (E diffère d'une extrémité d'un θ_λ).



La suradditivité des *modules* [4] (bien connue) exprime que $\mu_{\alpha\theta_\lambda} \geqq \mu_{\alpha\theta_0} + \mu_{\theta_0\theta_\lambda}$. Mais l'inégalité (1) montre très simplement que l'on a même

(2) $$\mu_{\alpha\theta_\lambda} = \mu_{\theta_0\theta_\lambda} + O(1) \quad ([5]).$$

L'inégalité (1) permet aussi de démontrer sans peine, grâce à une formule annoncée dans la Note [2] (§ 2), les deux propriétés suivantes relatives à la mesure harmonique ω : p et q étant deux points quelconques intérieurs à G,

(3) $$\omega_{q\theta_\lambda} = \omega_{p\theta_\lambda} e^{O(1)},$$

(4) $$\omega_{p\theta_\lambda} = e^{-\pi\mu_{\theta_0\theta_\lambda} + O(1)}.$$

Les formules asymptotiques (2), (3), (4) se généralisent immédiatement au cas où G est multiplement connexe, pourvu que E soit un arc libre de Jordan appartenant à la frontière.

4. Nous ferons désormais abstraction de l'arc-frontière α. Soit u une fonction harmonique dans G et négative ou nulle sur $\Gamma - E$. Posons $u_\lambda = \max_{z \in \theta_\lambda} u(z)$ et $\omega_\lambda = \omega_{p\theta_\lambda}$. En vertu du principe de la majorante harmonique, on a $u(p) \leqq \underline{\lim}_{\lambda \to \infty} (u_\lambda \omega_\lambda)$. Soit

(5) $$\sigma_0 = \underline{\lim}_{\lambda \to \infty} \left(u_\lambda e^{-\pi\mu_{\theta_0\theta_\lambda}} \right);$$

nous avons donc, en vertu de (4), les énoncés suivants pour les théorèmes de Phragmén-Lindelöf :

THÉORÈME 1. — *Si* $\sigma_0 \leqq 0$, *alors* $u \leqq 0$, *dans tout* G.

THÉORÈME 2. — *Si* $\sigma_0 = -\infty$, *alors* $u \equiv -\infty$ *dans* G.

---

[4] Le *module* $\mu_{\beta'\beta''}$ d'un rectangle dont les côtés β' et β'' ont la longueur b et les côtés α' et α'' la longueur a, est a/b; par représentation conforme, cette définition du module s'étend à tout « quadrilatère » (domaine de Jordan avec quatre points désignés sur la frontière).

[5] $O(1)$ désigne une grandeur dont la valeur absolue reste bornée lorsque $\lambda \to \infty$.

Remarquons ici qu'on peut compléter le théorème 1 comme suit : Si θ_0 sépare p de E et si $\sigma_0 \geqq 0$, alors

$$u(p) \leqq \frac{8}{\pi}\sigma_0\, e^{-2\pi\nu\left(\sin\frac{\pi\omega_0}{2}\right)}, \qquad (6)$$

où ν est la fonction non négative décroissante définie dans la Note ([2]).

Le procédé de démonstration indiqué représente un retour à la méthode de la majorante harmonique, c'est-à-dire à l'idée initiale de Phragmén et Lindelöf.

5. Remarquons enfin l'inégalité (1) et la formule asymptotique (2) se laissent transposer pour l'espace à trois dimensions. Étant donnée une famille $\{\gamma\}$ de courbes (resp. de surfaces), on posera $L_{\{\gamma\}}^{-1} = \inf_\rho \overline{\iiint} \rho^2\, dV$ ([6]), où l'on admet à concurrence toutes les fonctions réelles non négatives ρ telles que $\underline{\int_\gamma} \rho\, ds \geqq 1$ $\left(\text{resp. } \underline{\iint_\gamma} \rho\, df \geqq 1\right)$ pour toute $\gamma \in \{\gamma\}$.

MÉCANIQUE. — *Sur l'extinction asynchrone.*

Note de M. **Nicolas Minorsky**, présentée par M. Henri Beghin.

On étudie dans cette Note le cas où une oscillation auto-entretenue est étouffée ou « éteinte » par une oscillation périodique extérieure d'une fréquence assez élevée. On montre que ce phénomène est dû à la perte de la stabilité du régime oscillatoire quand cette fréquence est suffisamment grande.

Il est bien connu que, si l'on applique à un oscillateur non-linéaire de la fréquence ω_0 une excitation périodique extérieure (e. p. e. pour abréger) de la fréquence ω n'ayant aucun rapport commensurable avec ω_0, l'oscillation ω_0 disparaît ou est « éteinte » pour une valeur suffisamment grande de ω. On désigne souvent ce phénomène sous le nom d'*extinction asynchrone*, le mot « asynchrone » soulignant ce qui vient d'être précisé au sujet du rapport ω/ω_0. Il est clair que ce phénomène se ramène à une équation différentielle (e. d.) de la forme

$$\ddot{x} - (a - cx^2)\dot{x} + x = \gamma \sin \omega t \qquad (A)$$

dans laquelle le deuxième membre est précisément cette e. p. e. Pour simplifier le problème, nous supposerons que les paramètres a, c et γ sont des petits nombres du même ordre de grandeur.

En appliquant le procédé stroboscopique comme cela a été expliqué dans

---

([6]) dV désigne l'élément de volume, df l'élément de surface, ds l'élément linéaire; $\overline{\int}$ est l'intégrale supérieure, $\underline{\int}$ l'intégrale inférieure de Darboux.

quelques Notes précédentes (¹), on aboutit aux e. d. suivantes :

$$(\mathrm{B})\quad \frac{dr}{d\tau}=-\sigma(r^3-pr+q),\qquad \frac{d\varphi}{d\tau}=\frac{g\mathrm{R}}{r},\qquad \text{où}\quad r=\sqrt{x^2+y^2},\qquad y=\dot{x}=\frac{dx}{dy};$$

φ est la phase ;

$$q=q(\omega)=h\mathrm{Q};\qquad h=h(\omega)=\frac{4\gamma}{\pi c(\omega^2-1)};\qquad g=g(\omega)=\frac{\gamma}{2\pi c(\omega^2-1)};$$

$$\sigma=\frac{c}{8\varepsilon}=\frac{\mathrm{C}}{8};\qquad \mathrm{Q}=m\cos\varphi+\omega n\sin\varphi;\qquad \mathrm{R}=m\sin\varphi-\omega n\cos\varphi;$$

$$m=m(\omega)=\sin 2\pi\omega;\qquad n=n(\omega)=\cos 2\pi\omega-1;\qquad p=\frac{4a}{c}$$

et ε est le petit paramètre dans les séries par lesquelles on intègre le système (B). On se limitera ici à la première approximation seulement.

Le point singulier (r_0, φ_0) du système (B) est donné par les relations

$$(\mathrm{C})\qquad r^3-pr+q=0;\quad \mathrm{R}(\varphi)=0.$$

La phase φ_0 s'obtient de la deuxième relation, à savoir $\varphi_0=\omega n/m$; les valeurs φ_0 et $\varphi_0+\pi$ satisfont à cette relation ; une de ces phases est stable et l'autre instable. Les équations aux variations montrent que la phase stable correspond toujours aux valeurs négatives de fonctions $g\mathrm{Q}$ et $h\mathrm{Q}$ en sorte qu'on peut poser $|g\mathrm{Q}|=s(\omega)$; $|h\mathrm{Q}|=|q|=v(\omega)$. On trouve que $s(\omega)=k_1 f(\omega)$ et $v(\omega)=k_2 f(\omega)$ où k_1 et k_2 sont des constantes positives et $f(\omega)$ est une fonction positive. On trouve que $f(1)=\pi$, $f(\omega)=0$ pour $\omega=2, 3, 4, \ldots$; $f(\omega)$ passe par les maxima $\omega/(\omega^2-1)$ pour $\omega=(2k+1)/2$, $k=0, 1, 2\ldots.$ On voit ainsi que les maxima de $f(\omega)$ ainsi que de $s(\omega)$ tendent vers zéro quand ω augmente indéfiniment.

L'étude de la stabilité se ramène aux équations aux variations ce qui résulte dans l'équation caractéristique de la forme

$$(\mathrm{D})\qquad \mathrm{S}^2+[\sigma(3r_0^2-p)+s(\omega)]\,\mathrm{S}+\sigma(3r_0^2-p)\,s(\omega)=0\ \ldots.$$

L'équation aux variations pour l'amplitude exige pour la stabilité que $(3r_0^2-p)$ soit positif. Cette condition, toutefois, est toujours remplie en vertu de la forme explicite des racines d'une équation cubique comme il est facile de le montrer. On voit ainsi que le point singulier est un nœud stable. Quand ω croît, le coefficient de S dans (D) s'approche de la valeur finie et positive $(3r_0^2-p)$, tandis que le dernier terme diminue indéfiniment avec $s(\omega)$. En d'autres mots, le point singulier R_0, qui est le nœud stable ici, s'approche indéfiniment du seuil critique N qui sépare la zone de nœuds stables de celle de cols dans le diagramme de distribution de points singuliers. Comme dans

(¹) N. Minorsky, *Comptes rendus*, **231**, 1950, p. 1417; **232**, 1951, p. 2179; **234**, 1952, p. 292.

tout système physique à l'état d'équilibre stable, l'affixe A du système ne coïncide jamais rigoureusement avec le point singulier, mais se déplace un peu autour de ce point sous l'influence de petites perturbations (fluctuations statistiques), il est visible que, quand R_0 s'approche de N suffisamment, une de ces perturbations peut être suffisante pour que A puisse franchir le seuil N, ce qui entraîne la perte de stabilité et, dès lors, l'extinction de l'oscillation.

On voit ainsi que le phénomène de l'extinction asynchrone est un phénomène *asymptotique* dans ce sens qu'il a lieu pour des valeurs de la fréquence ω suffisamment grandes pour lesquelles le nœud stable s'approche si près de la frontière séparant ces points singuliers de la région de cols qu'il suffit d'une petite perturbation pour que la stabilité soit perdue.

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Sur les équations fonctionnelles des fluides turbulents*. Note de M. **Jean Bass**, présentée par M. Joseph Pérès.

Établissement de l'équation d'évolution de la fonctionnelle caractéristique d'un champ de vitesse aléatoire obéissant aux équations de Navier-Stokes, en termes spectraux, dans l'espace et dans l'espace-temps.

Dans un important Mémoire ([1]), E. Hopf a étudié les solutions aléatoires (turbulentes) des équations de Navier-Stokes pour un fluide *incompressible*. Il a introduit la *fonctionnelle caractéristique* φ de la vitesse aléatoire **U**, considérée comme un point d'un espace Ω dont la nature n'est pas spécifiée. Si le fluide occupe tout l'espace, Ω peut ne pas être un espace de Hilbert, mais il semble légitime d'admettre que Ω puisse être un espace $L^p (p < 2)$, et de supposer en même temps **U** continue, bornée et convenablement dérivable (sur chaque épreuve).

E. Hopf pose $\varphi = \exp.(i\mathcal{L})$, $\mathcal{L} = \int_{(x)} \mathbf{U}(\mathbf{x}, t).\mathbf{y}(\mathbf{x})\,d\mathbf{x}$ étant une fonctionnelle linéaire *bornée* dans $\Omega[(x)$ est l'espace occupé par le fluide$)]$ ([2]). L'inconvénient de cette définition est que la fonction caractéristique ordinaire des **U** en un ou plusieurs points n'est pas un φ, mais seulement une limite de fonctionnelles φ. Il semble préférable de définir $\mathcal{L}$ par une intégrale de Stieltjes :

$$\mathcal{L} = \int_{(x)} \mathbf{U}(\mathbf{x}, t).d\mathbf{y}(\mathbf{x}), \tag{1}$$

où $\mathbf{y}(\mathbf{x})$ est une fonction à variation bornée dans (x).

([1]) *J. Rat. Mech. and Analysis*, **1**, n° **1**, 1952, p. 87-123.

([2]) *Notations :* Petites lettres, grandeurs certaines ; grandes lettres, grandeurs aléatoires ; lettres grasses, vecteurs ; $\|\mathbf{k}\|$, norme d'un vecteur ; $\mathbf{k}.\mathbf{x}$, produit scalaire ; α, β, γ, indices variant de 1 à 3 ; k_α, composantes du vecteur **k**. Il s'agit toujours de vecteurs à trois composantes.

Je me propose de montrer comment ce symbolisme s'adapte naturellement à l'établissement de l'équation fonctionnelle d'évolution de φ en *termes spectraux*, sans qu'il soit utile de passer, comme l'a fait E. Hopf, par l'intermédiaire d'un écoulement périodique dans l'espace. Il suffit de représenter la vitesse $\mathbf{U}$ et la pression P par des *intégrales de Fourier stochastiques*

$$(2) \qquad U_\alpha = \int_{(k)} e^{i\mathbf{k}.\mathbf{x}} Z_\alpha(d\mathbf{k}), \qquad P = \int_{(k)} e^{i\mathbf{k}.\mathbf{x}} Z_0(d\mathbf{k}),$$

où $Z_\alpha(S)$, $Z_0(S)$ sont des fonctions aléatoires additives des sous-ensembles mesurables S de l'espace spectral (k) ([3]), et aussi des fonctions de t. On pose

$$(3) \quad \varphi = \mathrm{E}e^{i\mathcal{L}}, \qquad \mathcal{L} = \int_{(x)} \mathbf{U}(\mathbf{x}, t).d\mathbf{y}(x) = \int_{(k)} \mathbf{a}(\mathbf{k}).\mathbf{Z}(d\mathbf{k}). \qquad a_\alpha(\mathbf{k}) = \int_{(x)} e^{i\mathbf{x}.\mathbf{k}} dy_\alpha(\mathbf{x}).$$

φ est fonctionnelle du vecteur $\mathbf{a}$, et fonction de t. On forme les expressions

$$(4) \qquad \varphi'_\alpha(\mathbf{a} \mid S) = i\mathrm{E}\, e^{i\mathcal{L}} Z_\alpha(S), \qquad \varphi''_{\alpha\beta}(\mathbf{a} \mid S, S') = -\mathrm{E}\, e^{i\mathcal{L}} Z_\alpha(S) Z_\beta(S'),$$

qui sont des fonctionnelles de $\mathbf{a}$, et des fonctions des ensembles S et (S′) et de t. On peut les appeler *dérivées fonctionnelles* d'ordres 1 et 2 de φ, mais on ne discutera pas ici dans quelle mesure leur intégration permet de retrouver φ. Si l'on écrit les équations de Navier-Stokes sous forme spectrale

$$(5) \quad \frac{\partial}{\partial t}\int_S \mathbf{b}(\mathbf{k}).\mathbf{Z}(d\mathbf{k}) + \mu\int_S \|\mathbf{k}\|^2 \mathbf{b}(\mathbf{k}).\mathbf{Z}(d\mathbf{k}) + i\int_S \mathbf{b}_\alpha(\mathbf{k}+\mathbf{k}')\{k'_\beta Z_\beta(d\mathbf{k})\}\left\{Z_\alpha(d\mathbf{k}') - \frac{k_\alpha + k'_\alpha}{\|\mathbf{k}+\mathbf{k}'\|^2}[k_\gamma Z_\gamma(d\mathbf{k}')]\right\} = 0,$$

où $\mathbf{b}(\mathbf{k})$ est une fonction arbitraire, on aboutit pour φ à l'équation suivante :

$$(6) \quad i\frac{\partial\varphi}{\partial t} + \mu\int_{(k)} \|\mathbf{k}\|^2 a_\alpha(\mathbf{k})\,\Phi'_\alpha(\mathbf{a} \mid d\mathbf{k}) + \int_{(k)} a_\alpha(\mathbf{k}+\mathbf{k}')k'_\beta\Big[\varphi''_{\beta\alpha}(\mathbf{a} \mid d\mathbf{k}, d\mathbf{k}') - \frac{k_\alpha + k'_\alpha}{\|\mathbf{k}+\mathbf{k}'\|^2} k_\gamma \varphi''_{\beta\gamma}(\mathbf{a} \mid d\mathbf{k}, d\mathbf{k}')\Big] = 0,$$

qui justifie et complète les résultats de E. Hopf. Le problème de l'intégration et de l'utilisation de cette équation fondamentale reste bien entendu entier.

Cas de l'espace-temps. — Comme E. Hopf l'a suggéré, on peut transformer le temps comme l'espace ([4]). On représente la vitesse et la pression par les intégrales stochastiques

$$(7) \qquad U_\alpha = \int_{(k)} e^{i(\mathbf{k}.\mathbf{x}+k_0 t)} Z_\alpha(d\mathbf{k}, dk_0), \qquad P = \int_{(k)} e^{i(\mathbf{k}.\mathbf{x}+k_0 t)} Z_0(d\mathbf{k}, dk_0),$$

([3]) *Voir*, H. Cramer, *Proc. of the second Berkeley Symposium on math. Statistics and Probability*, 1951, p. 329-339.

([4]) *Voir* aussi : J. Bass, *Space and time spectra in a turbulent fluid*. (*Communication au colloque de Mécanique des fluides*, Pennsylvania State College, 1-3 juillet 1953).

où (k) est un espace spectral à quatre dimensions. On pose

$$(8)\quad \left\{\begin{array}{l} \varphi = \mathrm{E}\, e^{i\mathcal{L}}, \qquad \mathcal{L} = \displaystyle\int_{(x,t)} \mathbf{U}(\mathbf{x},\, t).d\mathbf{y}(\mathbf{x},\, t) = \int_{(k)} \mathbf{a}(\mathbf{k},\, k_0).\mathbf{Z}(d\mathbf{k},\, dk_0), \\ \qquad\qquad a_\alpha = \displaystyle\int e^{i(\mathbf{k}.\mathbf{x}+k_0 t)}\, dy_\alpha(\mathbf{x},\, t). \end{array}\right.$$

φ'_α et $\varphi''_{\alpha\beta}$ sont toujours définis par (4), à condition de considérer maintenant S comme un sous ensemble du nouvel espace (k) à quatre dimensions. Compte tenu de la condition d'incompressibilité, les équations de Navier-Stokes s'écrivent

$$(9)\quad \int_{\mathrm{S}} (k_0 - i\mu \,\|\mathbf{k}\|^2)\,\mathbf{b}(\mathbf{k},\, k_0).\mathbf{Z}(d\mathbf{k},\, dk_0) + \int_{\mathrm{S}} b_\alpha(\mathbf{k}+\mathbf{k}',\, k_0+k'_0)\,\{k'_\beta \mathrm{Z}_\beta(d\mathbf{k},\, dk_0)\}$$
$$\times \left\{ \mathrm{Z}_\alpha(d\mathbf{k}',\, dk'_0) - \frac{k_\alpha + k'_\alpha}{\|\mathbf{k}+\mathbf{k}'\|^2}[k_\gamma \mathrm{Z}_\gamma(d\mathbf{k}',\, dk'_0)] \right\} = 0.$$

La nouvelle fonctionnelle caractéristique évolue suivant l'équation

$$(10)\quad \int_{(k)} (ik_0 + \mu\,\|\mathbf{k}\|^2)\, a_\alpha(\mathbf{k},\, k_0)\, \varphi'_\alpha(\mathbf{a}\,|\, d\mathbf{k},\, dk_0) + \int_{(k)} a_\alpha(\mathbf{k}+\mathbf{k}',\, k_0+k'_0)\, k'_\beta$$
$$\times \left[\varphi''_{\beta\alpha}(\mathbf{a}\,|\, d\mathbf{k},\, d\mathbf{k}_0;\, d\mathbf{k}',\, dk'_0) - \frac{k_\alpha + k'_\alpha}{\|\mathbf{k}+\mathbf{k}'\|^2}\, k_\gamma \varphi''_{\beta\gamma}(\mathbf{a}\,|\, d\mathbf{k},\, d\mathbf{k}_0;\, dk',\, dk'_0) \right] = 0.$$

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Une identité conduisant à la solution du problème de Kirchhoff pour les ondes amorties*. Note (*) de M. **Émile Durand**, présentée par M. Louis de Broglie.

Cette identité a l'avantage de conduire directement à la solution de l'équation des ondes du deuxième ordre avec second membre; elle donne aussi avec une égale facilité la solution des systèmes d'équations du premier ordre. Elle s'écrit, pour trois variables d'espace, avec $u = 1, 2, 3$:

$$(1)\quad \left.\begin{array}{c} 4\pi \\ 2\pi \\ 0 \end{array}\right\} \psi(x_u,\, vt) = [\partial_u \partial^u + k_0^2 - v^{-2}\, \partial_t \partial_t] \iiint_{(v)} dv \left(\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\right) \int_{-\infty}^{t-\frac{r}{v}} \psi(x'_u,\, v\tau)\, \mathrm{I}_0(k_0\gamma)\, v\, d\tau,$$

on a 4π, 2π ou zéro suivant que le point x_u est à l'intérieur, sur les limites ou à l'extérieur du domaine (v). Dans cette expression, $\partial_u \partial^u$ est l'opérateur Laplacien, $dv = dx'_1\, dx'_2\, dx'_3$, I_0 est la fonction de Bessel modifiée de première espèce et d'ordre zéro $[\mathrm{I}_0(k_0\gamma) = \mathrm{J}_0(ik_0\gamma)]$; $\gamma = [v^2(t-\tau)^2 - r^2]^{1/2}$; $r^2 = (x_u - x'_u)(x^u - x'^u)$ avec une somme sur l'indice muet u; k_0 est une constante.

(*) Séance du 21 septembre 1953.

En dérivant par rapport à r, l'équation (1) devient

$$(2)\quad \left.\begin{matrix}4\pi\\2\pi\\0\end{matrix}\right\}\psi(x_u,\, vt)=[\partial_u\partial^u+k_0^2-v^{-2}\partial_t\partial_t]\left\{-\iiint_{(v)}\psi(x'_u,\, vt-r)r^{-1}\,dv'\right\}$$
$$+[\partial_u\partial^u+k_0^2-v^{-2}\partial_t\partial_t]\left\{-vk_0\iiint_{(v)}dv'\int_{-\infty}^{t-\frac{r}{v}}\psi(x'_u,\, v\tau)\gamma^{-1}\mathrm{I}_1(k_0\gamma)\,d\tau\right\}.$$

On sait que pour l'opérateur des ondes non amorties $[\partial_u\partial^u-v^{-2}\partial_t\partial_t]$, on a l'identité (¹)

$$(3)\quad \left.\begin{matrix}4\pi\\2\pi\\0\end{matrix}\right\}\psi(x_u,\, vt)=[\partial_u\partial^u-v^{-2}\partial_t\partial_t]\left\{-\iiint_{(v)}\psi(x'_u,\, vt-r)r^{-1}\,dv'\right\}.$$

Pour démontrer (2) il suffit, par conséquent, de vérifier que l'on a

$$(4)\quad 0=-k_0^2\iiint_{(v)}\psi(x'_u,\, vt-r)r^{-1}\,dv'$$
$$+[\partial_u\partial^u+k_0^2-v^{-2}\partial_t\partial_t]\left\{-vk_0\iiint_{(v)}dv'\int_{-\infty}^{t-\frac{r}{v}}\psi(x'_u,\, v\tau)\gamma^{-1}\mathrm{I}_1(k_0\gamma)\,d\tau\right\}.$$

Pour cela on dérive la parenthèse par rapport à t et à x_u; en tenant compte de

$$(5)\quad \left\{\begin{array}{l}\{\partial_u[\gamma^{-1}\mathrm{I}_1(k_0\gamma)]\}_{\tau=t-\frac{r}{v}}=-(\partial_u r)\{v^{-1}\partial_t[\gamma^{-1}\mathrm{I}_1(k_0\gamma)]\}\\ \text{et de}\\ \qquad [\partial_u\partial^u+k_0^2-v^{-2}\partial_t\partial_t][\gamma^{-1}\mathrm{I}_1(k_0\gamma)]=0\end{array}\right.$$

on trouve aisément que le second membre de (4) est identiquement nul.

Montrons maintenant comment l'identité (1) conduit à la solution du problème de Kirchhoff. Pour cela nous partons de (2) et nous dérivons d'abord les parenthèses par rapport à la variable t. Il n'y a pas de difficultés pour la première; pour la deuxième on dérive d'abord par rapport à la limite d'intégration, puis pour la dérivée de la fonction $\gamma^{-1}\mathrm{I}_1(k_0\gamma)$ on note que l'on a $\partial/\partial t=\partial/\partial\tau$ et l'on effectue une intégration par partie en se rappelant que $\mathrm{I}_1(\infty)=0$ et que $\mathrm{I}_1(0)/0=1/2$. On dérive ensuite par rapport aux x_u en notant que $\partial_u=-\partial'_u$; pour la première parenthèse on transformera les expressions obtenues à l'aide de

$$(6)\quad \partial_u\partial^u\{r^{-1}[\psi]\}=r^{-1}[\partial'_u\partial'^u\psi]-\partial'_u\{r^{-1}[\partial'^u\psi]\}-\partial'_u\partial^u\{r^{-1}[\psi]\},$$

$$(7)\quad \partial^u\{r^{-1}[\psi]\}=-[\psi]\partial'^u(r^{-1})+[v^{-1}\partial_t\gamma]r^{-1}\partial'^u(r),$$

les crochets désignant les grandeurs retardées, c'est-à-dire prises au temps $t-(r/v)$. On voit ainsi apparaître des expressions qui se transforment en inté-

(¹) *Voir* E. Durand, *Comptes rendus*, **236**, 1953, p. 1407; **236**, 1953, p. 1337.

grales de surface. Pour les dérivées ∂_u de la deuxième parenthèse de (2) on opère d'une manière analogue. En définitive on trouve l'expression suivante où les crochets désignent toujours les grandeurs retardées et où $\partial/\partial n$ est la dérivée suivant la normale à la surface S limitant le domaine (v) :

$$(8)\quad \left.\begin{matrix}4\pi\\ 2\pi\\ 0\end{matrix}\right\}\psi(x_u, vt) = -\iiint_{(v)} [(\partial'_u \partial'^u + k_0^2 - v^{-2}\partial_t\partial_t)\psi(x'_u, vt)]\, r^{-1}\, dv'$$

$$+\iint_S \left\{\frac{1}{r}\left[\frac{\partial\psi}{\partial n}\right] - [\psi]\frac{\partial}{\partial n}\left(\frac{1}{r}\right) + \frac{1}{r}\frac{\partial r}{\partial n}[v^{-1}\partial_t\psi]\right\} dS'$$

$$- vk_0 \iiint_{(v)} dv' \int_{-\infty}^{t-\frac{r}{v}} \{(\partial'_u \partial'^u + k_0^2 - v^{-2}\partial_\tau\partial_\tau)\psi(x'_u, v\tau)\}\, \gamma^{-1} I_1(k_0\gamma)\, d\tau$$

$$+ \frac{k_0^2}{2}\iint_S [\psi]\frac{\partial r}{\partial n} dS'$$

$$- vk_0 \iint_S dS' \left(\frac{\partial r}{\partial n}\right) \int_{-\infty}^{t-\frac{r}{v}} \psi(x'_u, v\tau)\frac{\partial}{\partial r}\{\gamma^{-1} I_1(k_0\gamma)\}\, d\tau$$

$$+ vk_0 \iint_S dS' \int_{-\infty}^{t-\frac{r}{v}} \left\{\frac{\partial}{\partial n}\psi(x'_u, v\tau)\right\}\gamma^{-1} I_1(k_0\gamma)\, d\tau.$$

Cette expression (8) est une identité valable quelle que soit la fonction ψ; mais si ψ obéit à $\{\partial'_u \partial'^u + k_0^2 - v^{-2}\partial_t\partial_t\}\psi = f(x'_u, vt)$ on voit que (8) donne $\psi(x_u, vt)$, quand on connaît ψ et ses dérivées normales sur S, ainsi que les sources $f(x'_u, vt)$. On pourrait donner à (8) une forme plus condensée en groupant les termes comme dans (1). On peut établir de la même manière une identité analogue à (1) où l'intégrale sur τ irait de $[t + (r/v)]$ à $+\infty$ et qui correspondrait aux ondes avancées. On pourrait aussi considérer la demi-somme des ondes avancées et retardées (ondes stationnaires) qui correspondrait à une variation de τ allant de $[t - (r/v)]$ à $[t + (r/v)]$. Si l'on avait $-k_0^2$ au lieu de $+k_0^2$ dans l'opérateur, on remplacerait $I_0(k_0\gamma)$ par $I_0(ik_0\gamma)$ c'est-à-dire par $J_0(k_0\gamma)$. Quand $k_0 = 0$ dans (8), on retrouve la formule classique de Kirchhoff pour les ondes non amorties.

MÉCANIQUE ONDULATOIRE. — *Sur le principe de Huygens en Théorie de l'électron de Dirac.* Note (*) de M. **Phan van Loc**, présentée par M. Louis de Broglie.

Nous nous proposons de chercher une expression du principe de Huygens en Mécanique ondulatoire à quatre fonctions d'onde de Dirac. Pour cela, partons

(*) Séance du 21 septembre 1953.

de l'identité fondamentale (¹)

$$(1)\qquad 4\pi\psi_n(x_u, vt) = (q^2 - \partial_u\partial^u + k_0^2)\left\{ - v\int_v \frac{dv'}{r}\frac{\partial}{\partial r}\int_{-\infty}^{t-\frac{r}{v}} \psi_n(x'_u, v\tau)\,J_0(k_0\gamma)\,d\tau\right\}$$

avec $q = v^{-1}\partial_t$, $r = \sqrt{(x_u - x'_u)(x^u - x'^u)}$, $\gamma = \sqrt{v^2(t-\tau)^2 - r^2}$; ψ_n est l'une quelconque des quatre fonctions d'onde, et J_0 est la fonction de Bessel de première espèce, d'ordre zéro.

Soit les quatre matrices α_u, $u = 1, 2, 3$, α_4, de la théorie de l'électron de Dirac; α_0 étant la matrice unité à quatre rangs; on a la relation

$$(2)\qquad (\alpha_u\partial^u + ik_0\alpha_4 + q\alpha_0)(q\alpha_0 - ik_0\alpha_4 - \alpha_u\partial^u) = (q^2 - \partial_u\partial^u + k_0^2).$$

Introduisons quatre nouvelles fonctions Φ_n, appelées potentiels des fonctions d'onde (²), et définies par

$$(3)\qquad 4\pi\Phi_n = (q\alpha_0 - ik_0\alpha_4 - \alpha_u\partial^u)\left\{ - v\int_v \frac{dv'}{r}\frac{\partial}{\partial r}\int_{-\infty}^{t-\frac{r}{v}} \psi_n(x'_u, v\tau)\,J_0(k_0\gamma)\,d\tau\right\}.$$

L'identité (1) prend alors la forme simple

$$(4)\qquad \psi_n(x_u, vt) = (\alpha_u\partial^u + ik_0\alpha_4 + q\alpha_0)\,\Phi_n(x_u, vt).$$

Transformons maintenant l'expression (3) en dérivant sous le signe somme. Avec les notations habituelles, nous avons

$$\begin{aligned} -\alpha_u\partial^u\{\ldots\} &= -\alpha_u\left\{ - v\int_v dv'\,\partial^u\left[\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\int_{-\infty}^{t-\frac{r}{v}} \psi_n(x'_u, v\tau)\,J_0(k_0\gamma)\,d\tau\right]\right\} \\ &= -\alpha_u v\int_v \partial'^u\left[\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\int_{-\infty}^{t-\frac{r}{v}} \psi_n(x'_u, v\tau)\,J_0(k_0\gamma)\,d\tau\right]dv' \\ &\quad + v\int_v \frac{dv'}{r}\frac{\partial}{\partial r}\int_{-\infty}^{t-\frac{r}{v}} \alpha_u\partial'^u\psi_n(x'_u, v\tau)\,J_0(k_0\gamma)\,d\tau. \end{aligned}$$

Après avoir transformé la première intégrale du second membre en intégrale de surface, ajoutons aux deux membres de l'égalité ainsi obtenue, la même quantité $(q\alpha_0 - ik_0\alpha_4)\left\{-v\int_v(\ldots)\,dv'\right\}$. Par suite de la présence de l'opérateur q, il y aura des dérivations sous le signe somme, lesquelles, effectuées en remarquant que $\partial_t = -\partial_\tau$ pour des fonctions de γ, introduisent des termes qui se détruisent avec ceux provenant de la dérivation par rapport aux limites; on retrouvera simplement le même opérateur appliqué à $\psi_n(x'_u, v\tau)$ seul.

(¹) *Voir* E. DURAND, *Comptes rendus*, **237**, 1953 p. 647.

(²) E. DURAND, *Math. pures et appliq.*, **28**, 1949, p. 85.

Compte tenu de ce que les ψ_n sont des fonctions d'onde de Dirac, obéissant en l'absence de champ aux équations :

$$(5)\qquad (q\alpha_0 - ik_0\alpha_4 - \alpha_u \partial'^u)\psi_n = 0 \quad \text{avec} \quad k_0 = \frac{2\pi m_0 c}{h},$$

nous obtenons finalement la formule suivante :

$$(6)\qquad 4\pi\Phi_n = -v\int_S n^u\alpha_u\left[\frac{\partial}{\partial r}\int_{-\infty}^{t-\frac{r}{v}}\psi_n(x'_u, v\tau)J_0(k_0\gamma)\,d\tau\right]\frac{dS'}{r}$$

$$= \int_S n^u\alpha_u\psi_n(x'_u, vt - r)\frac{dS'}{r} - vk_0\int_S dS'\int_{-\infty}^{t-\frac{r}{v}} n^u\alpha_u\psi_n(x'_u, v\tau)\frac{J_1(k_0\gamma)}{\gamma}d\tau.$$

qui, avec (4), constitue la solution du problème.

Dans le cas particulier des fonctions d'onde de la forme $\psi_n(x_u)\,e^{ikvt}$, l'identité (1) s'écrit, après suppression du facteur e^{ikvt},

$$(7)\qquad 4\pi\psi_n(x_u) = [\partial_u\partial^u + k^2 - k_0^2]\left\{v\int_v \psi_n(x'_u)\frac{dv'}{r}\frac{\partial}{\partial r}\int_{-\infty}^{t-\frac{r}{v}} e^{-ik\sqrt{\gamma^2+r^2}}J_0(k_0\gamma)\,d\tau\right\}.$$

Si nous prenons γ comme variable d'intégration à la place de τ, l'intégrale définie devient

$$(8)\qquad \int_0^\infty \frac{e^{-ik\sqrt{\gamma^2+r^2}}}{\sqrt{\gamma^2+r^2}}J_0(k_0\gamma)\gamma\,d\gamma = \frac{e^{-i\sqrt{k^2-k_0^2}\,r}}{i\sqrt{k^2-k_0^2}}$$

en utilisant une identité connue ([3]),

$$(9)\qquad \int_0^\infty \frac{e^{-ix\sqrt{1-m^2}}}{i\sqrt{1-m^2}}J_0(my)\,m\,dm = \frac{e^{-i\sqrt{x^2+y^2}}}{\sqrt{x^2+y^2}}$$

et en y posant $m = (i\gamma/r)$, $(x/r) = k$, $(y/r) = ik_0$.

Eu égard à (8), la formule (7) devient

$$(10)\qquad 4\pi\psi_n(x_u) = -[\partial_u\partial^u + k^2 - k_0^2]\int_v \psi_n(x'_u)\frac{e^{-i\sqrt{k^2-k_0^2}\,r}}{r}dv';$$

La même transformation effectuée à partir de (6) nous aurait conduit à la formule

$$(11)\qquad 4\pi\Phi_n(x_u) = \int_S \frac{e^{-i\sqrt{k^2-k_0^2}\,r}}{r}(n^u\alpha_u)\psi_n\,dS',$$

formule qui a été obtenue par M. E. Durand ([4]) directement à partir de (10).

([3]) Whittaker et Watson, *Modern analysis*, p. 384.

([4]) *Comptes rendus*, **236**, 1953, p. 1337.

PHYSIQUE MACROMOLÉCULAIRE. — *Une nouvelle méthode pour déterminer la viscosité interne d'une macromolécule en chaîne par des mesures de biréfringence d'écoulement.* Note de M. **Roger Cerf**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Le comportement de l'angle d'extinction χ pour une solution de macromolécules en chaînes soumise à un écoulement à gradient de vitesse constant G a fait l'objet d'études théoriques assez poussées pour les petites valeurs de G ([1]), ([2]). Toutefois les mesures sont difficiles aux faibles gradients de vitesse, de sorte que les possibilités qu'offre cette méthode pour déterminer la structure de la molécule en solution sont encore peu exploitées.

Dans le domaine des gradients de vitesse élevés la situation est à l'inverse. Les mesures sont faciles ([3]) et les résultats expérimentaux nombreux; toutefois, malgré des travaux théoriques de Kuhn ([1]), certaines questions essentielles restent sans réponse. C'est ainsi que pour les très grandes valeurs de G l'expérience a systématiquement fourni pour l'angle χ une limite χ_0 différente de zéro, sans qu'il existe à l'heure actuelle de théorie pour ce phénomène.

Je me propose de montrer que la théorie de la sphère élastique ([2]), dont les prédictions concernant le comportement de l'angle χ pour les faibles valeurs de G furent confirmées par l'expérience, permet également d'expliquer l'existence de l'angle limite χ_0, de le calculer, et conduit par là-même à des possibilités nouvelles pour la détermination des paramètres moléculaires

Pour les valeurs élevées de G une sphère élastique prend la forme d'un ellipsoïde dont le grand axe est parallèle à la direction de l'écoulement. La particule est le siège de gradients de vitesse internes dont il est possible de calculer la valeur lorsque le gradient externe G tend vers l'infini. L'hypothèse fondamentale est maintenant la suivante : outre l'*anisotropie statique* due à la déformation par le champ hydrodynamique, chaque particule est le siège d'une *anisotropie dynamique* due à l'existence d'une vitesse de déformation; on admet que la particule se comporte à l'égard de l'anisotropie dynamique comme un liquide pur à l'égard de la biréfringence dynamique, c'est-à-dire que les directions privilégiées sont orientées à 45° de la direction du gradient de vitesse, et que l'anisotropie dynamique est proportionnelle à ce gradient.

On appellera $(\Delta n)_L$ la biréfringence dynamique du liquide pur équivalent, et l'on posera $(\Delta n)_L = GP_L$. Le coefficient P_L est une constante. On écrira d'autre part la biréfringence Δn de la solution sous la forme $\Delta n = c_v GP$, où c_v

---

([1]) W. Kuhn et H. Kuhn, *Helv. Chim. Acta*, 28, 1945, p. 1533; 29, 1946, p. 71.

([2]) R. Cerf, *J. Chim. Phys.*, 48, 1951, p. 59 et 85.

([3]) Toutefois, certaines causes d'erreur se présentent, en particulier l'échauffement de la solution qui peut produire des réflexions parasites.

représente la concentration en volume de la solution, et l'on supposera que P est constant. (Pour une solution de macromolécules en chaînes P est souvent constant de façon rigoureuse. Quelquefois la courbe $\Delta n(G)$ présente une certaine courbure, mais dans ce cas P redevient constant pour G très grand, et c'est alors cette valeur limite de P que l'on considérera.)

Dans ces conditions les axes optiques des particules déformées ne coïncident pas avec leurs axes géométriques, de sorte que pour G très grand l'angle χ tend bien vers une limite χ_0 différente de zéro. J'ai obtenu pour une solution monodispersée, infiniment diluée la formule suivante :

$$\sin 2\chi_0 = \frac{P_L}{P}\,\frac{2\eta_0}{2\eta_0 + \eta_i} \tag{1}$$

où η_0 et η_i désignent respectivement la viscosité du solvant et la viscosité interne de la particule.

Si l'on veut appliquer cette théorie à une solution de macromolécules en chaînes on pourra déterminer expérimentalement le rapport P_L/P en étudiant les variations de la biréfringence Δ_n avec la concentration massique c. Il suffira d'admettre qu'une solution dont la concentration c est égale à la concentration massique moyenne c^* à l'intérieur *d'une macromolécule isolée*, possède aux faibles gradients de vitesse les mêmes caractères dynamo-optiques que le liquide pur équivalent à la particule, dont l'existence a été postulée ci-dessus.

On peut alors utiliser la formule (1) de deux façons différentes.

1° On peut évaluer la viscosité interne de la particule en mesurant la viscosité aux faibles gradients de vitesse d'une solution de concentration c^*, et par suite calculer la valeur de χ_0. On peut ainsi contrôler la validité de la formule (1). On utilisera dans la mesure du possible des solutions faiblement polydispersées.

Le tableau concerne quatre polyisobutylènes de masse moléculaire croissante étudiés par Zvetkov et Frisman ([4]). Les valeurs calculées de χ_0 concordent remarquablement avec les résultats de mesures. J'ai constaté une concordance analogue pour un polyméthacrylate de méthyle (mesures de Zvetkov et Petrova ([5]).

	Milled Oppanol.	Milled Vystanex.	Vystanex.	Oppanol.
M.........	28 700	32 000	47 000	132 000
η_i.........	0,058	0,035	0,033	0,06
χ_0 calculé...	14°	7°10′	7°50′	2°15′
χ_0 mesuré..	13°50′	7°38′	6°51′	1°57′

2° On peut utiliser la formule (1) pour déterminer la viscosité interne de la particule. On se rappelle que pour déterminer les deux coefficients mécaniques μ

([4]) *Acta Physicochim., U. R. S. S.*, 20, 1945, p. 61.
([5]) *Zhur. Fiz. Khim.*, 23, 1949, p. 368.

(module de cisaillement) et η_i caractérisant la particule, il fallait jusqu'ici mesurer la pente initiale $(\text{tg}\,\alpha)_0$ de la courbe $\chi(G)$ pour des solvants de viscosité différente ([2]). On peut à présent déterminer ces deux coefficients à partir d'expériences effectuées dans un seul solvant, en mesurant χ_0 et $(\text{tg}\,\alpha)_0$. Il s'agit là d'un progrès substantiel. Il sera possible en particulier d'étudier les modifications que subissent ces coefficients lorsqu'on change de solvant ou lorsqu'on fait varier la température.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Étude de la nitruration de certains alliages nickel-cobalt au voisinage de leur point de Curie.* Note de M. **Georges Nury**, transmise par M. Pierre Chevenard.

Étude de quatre alliages dont les points de Curie s'échelonnent entre 440 et 540°. L'influence de la transformation magnétique se traduit par un maximum aigu de vitesse de nitruration au point de Curie, maximum dont l'amplitude varie suivant le point de Curie de l'alliage étudié.

Dans une Note précédente ([1]), nous avons mis en évidence « l'influence de la transformation magnétique sur la vitesse de nitruration du fer ».

Le présent travail est consacré à l'étude de la nitruration d'alliages nickel-cobalt au voisinage de leur point de Curie.

La nitruration a été effectuée dans les mêmes conditions que l'étude précédente; les expériences ont été faites entre 300 et 600° C.

Les variations de vitesse de nitruration ont été suivies par la variation de la microdureté superficielle des échantillons, au moyen d'un microscléromètre Reichert; un examen micrographique a confirmé les résultats obtenus par cette méthode.

L'étude a porté sur la nitruration du nickel pur, du cobalt pur et de quatre alliages nickel-cobalt ayant les caractéristiques suivantes :

Alliage n° 1 : 12 % cobalt, point de Curie 540°;
Alliage n° 2 : 10 % cobalt, point de Curie 475°;
Alliage n° 3 : 9 % cobalt, point de Curie 460°;
Alliage n° 4 : 8 % cobalt, point de Curie 440°.

Selon les résultats expérimentaux, nombreux et cohérents, les courbes « dureté-température » obtenues (*fig.* 1, 2, 3 et 4) accusent trois maxima très nets dont les abscisses sont remarquables. Pour deux d'entre eux, respectivement situés à l'aplomb de 360° et 460°, cette abscisse varie peu avec le titre de l'alliage et coïncide avec une température spécifique du nickel, du cobalt ou de leurs nitrures; nous avons retrouvé les mêmes anomalies lors de la nitruration du cobalt pur et du nickel pur. Un tel résultat est inattendu et nous hésitons encore à proposer une interprétation.

([1]) *Comptes rendus*, **236**, 1953, p. 1487.

Pour le troisième maximum, l'abscisse coïncide, aux erreurs expérimentales près, avec le point de Curie de l'alliage nickel-cobalt, variable avec le titre de l'alliage; l'amplitude de ce maximum varie suivant la température de Curie de l'alliage; notons qu'elle est la plus grande pour un alliage ayant son point de Curie à 475°.

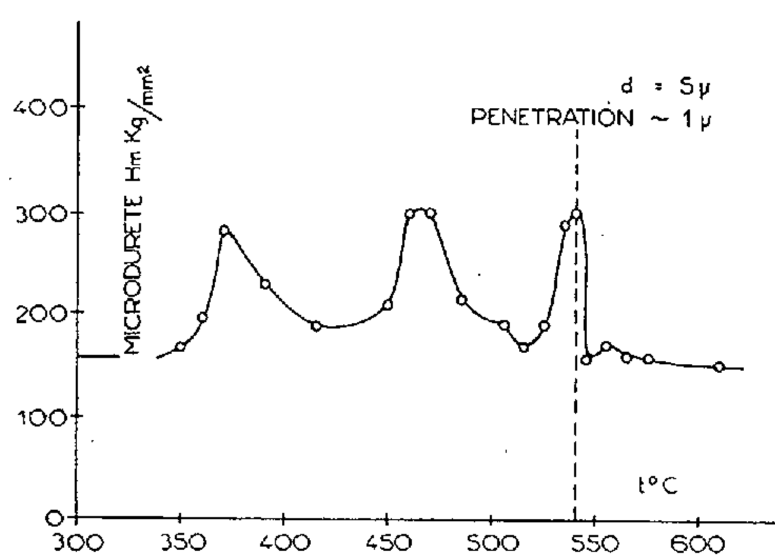


Fig. 1.

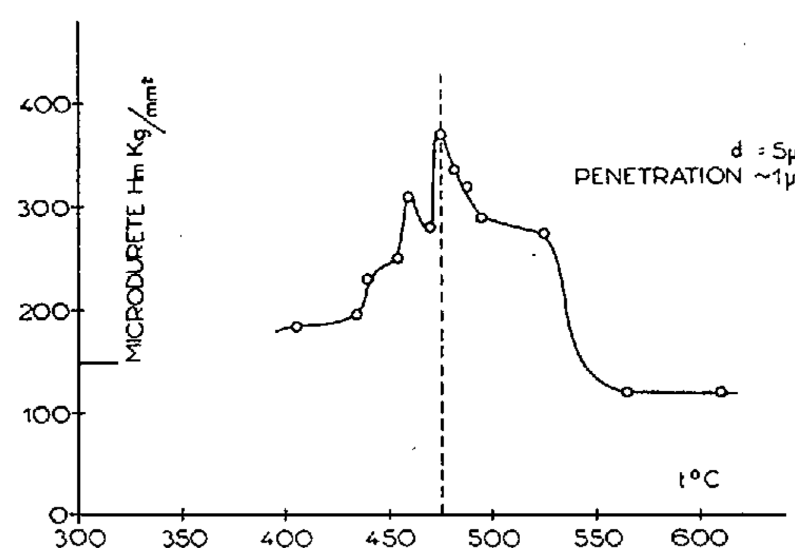


Fig. 2.

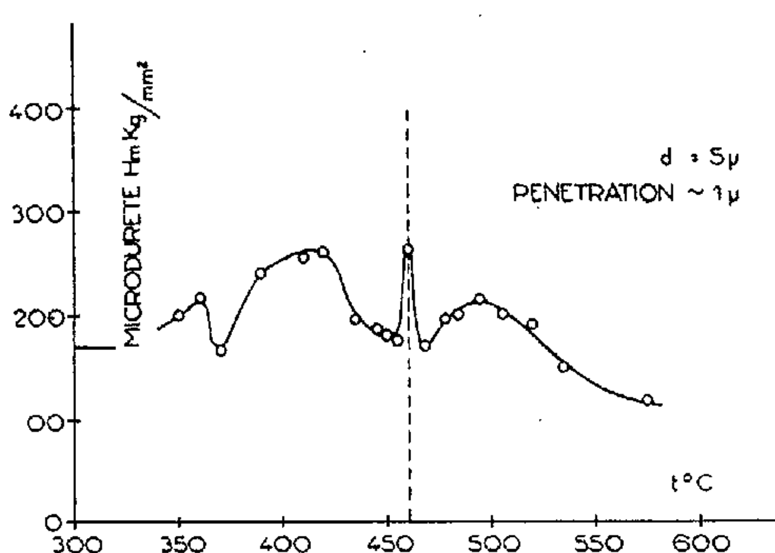


Fig. 3.

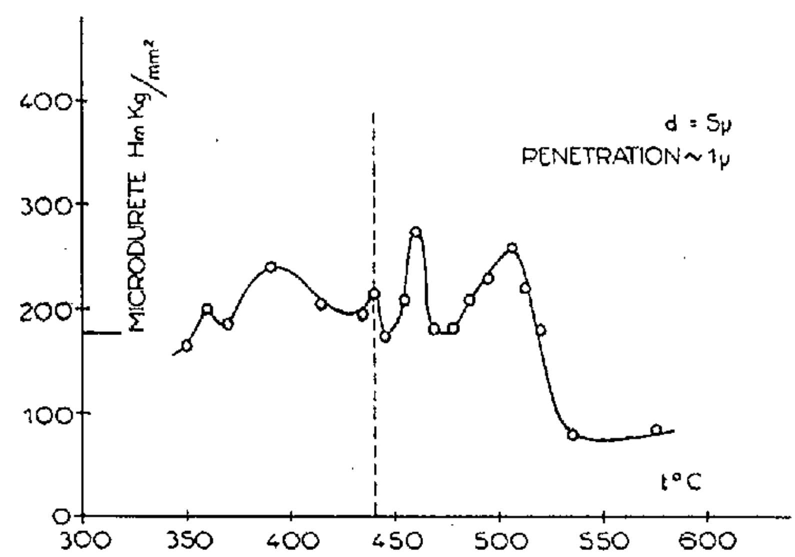


Fig. 4.

Ce troisième maximum montre une fois de plus (²) l'influence considérable du phénomène de transformation magnétique sur l'activité chimique.

En dehors des trois discontinuités citées, on peut noter, sur les figures 3 et 4, vers 400 et 500°, deux maxima très étalés de dureté superficielle qui n'ont pas encore reçu d'interprétation satisfaisante.

En résumé, cette étude confirme de façon certaine les résultats déjà obtenus dans l'étude de « l'influence des transformations du second ordre

(²) H. Forestier et R. Lille, *Comptes rendus*, **204**, 1937, p. 265; **204**, 1937, p. 1254; **205**, 1937, p. 848; R. Lille, *Comptes rendus*, **208**, 1939, p. 1891; R. Lille, *Thèse*, Strasbourg, 1943; H. Forestier et G. Nury, *Colloque international sur l'état solide*, Paris, octobre 1948, *Comptes rendus*, **227**, 1948, p. 280.

sur l'activité chimique des corps considérés » (1), (2), (3). Elle peut avoir un intérêt pratique dans la fabrication d'alliages à dureté superficielle élevée.

GÉOLOGIE. — *Note préliminaire sur la nappe de glissement medjanienne du Tell algérien méridional.* Note (*) de MM. **André Caire** et **Maurice Mattauer**, transmise par M. Pierre Pruvost.

Dans la partie méridionale de l'Atlas tellien d'Algérie, le Medjanien (Nummulitique supérieur) forme une série de massifs qui se distribuent presque symétriquement de part et d'autre du Titteri.

A l'Est, ils jalonnent la zone sub-bibanique d'Aumale à Sétif. A l'Ouest, on les rencontre au Sud de l'Ouarsenis et dans le fossé tectonique de Teniet el Haad.

Nous avons eu l'occasion d'étudier, sur le territoire des feuilles au 1/200 000e d'Akbou et de Teniet el Haad, la plupart des affleurements medjaniens actuellement connus. Ils nous ont montré les caractères suivants : les couches medjaniennes sont généralement localisées sur les points hauts; elles sont souvent très disloquées et reposent sur une surface presque horizontale dans son ensemble; parfois, une lame de Trias s'intercale entre le Medjanien et son substratum (1).

Ces faits nous ont conduit à admettre (1), (2) que tous les massifs étudiés représentaient des lambeaux, isolés par l'érosion, d'une vaste « nappe de glissement ». De plus, ce que l'on sait des massifs que nous n'avons pas étudié personnellement (3), (4) permet d'étendre cette interprétation à l'ensemble de la bordure sud-tellienne.

Tous ces « lambeaux » reposent sur d'autres unités de glissement, elles-mêmes superposées au Miocène inférieur. La nappe medjanienne est donc topographiquement et structuralement la plus élevée. Elle s'est mise en place après les nappes inférieures. Or nous savons (1) que ces dernières se sont écoulées du Nord au Sud. Par ailleurs, les couches à faciès numidien, qui ont reçu le nom de Medjanien dans la partie méridionale du Tell,

---

(3) G. Nury et H. Forestier, *Comptes rendus*, **229**, 1949, p. 123; G. Nury, *Comptes rendus*, **230**, 1950, p. 1167; **234**, 1952, p. 946; *Symposium international sur l'état solide*, Göteborg, juin 1952; J. A. Hedvall, *Z. Anorg. Chem.*, **229**, 1936, p. S 413.

(*) Séance du 14 septembre 1953.

(1) A. Caire, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 6e série, **1**, 1951. p. 721-734.

(2) M. Mattauer, *Comptes rendus*, **237**, 1953, p. 623.

(3) J. Savornin, *Hodna et Plateau Sétifien, Thèse Sc.*, Lyon, 1920, 499 pages, 94 figures.

(4) *Carte au 1/500 000e de l'Algérie*, 3e édit., 1952.

comprennent des niveaux à dragées de quartz, d'origine septentrionale. Enfin, ces couches sont encore largement représentées, sous le même faciès, dans le Nord de l'Algérie. On peut donc admettre que la nappe medjanienne est elle-même venue du Nord. Les couches qui la constituent se sont probablement déposées sur le flanc sud de la zone I ou à la limite des zones I et II de L. Glangeaud qui, dès 1926 ([5]), avait admis d'importants charriages antémiocènes dans le Nord du Tell.

Le décollement du Medjanien a pu débuter dans le Nord, à l'Oligocène, et son glissement s'est poursuivi, du Nord au Sud, jusqu'au Miocène supérieur. Ce déplacement peut être expliqué notamment par la théorie des « ondes d'ajustement postparoxysmales » proposée par L. Glangeaud pour le Jura, depuis 1947, et appliquée par lui à l'Algérie ([6]).

Durant le Miocène inférieur, la nappe a dû ainsi progresser sur un talus incliné dans son ensemble vers le Sud. Suivant les régions, ce cheminement s'est opéré selon diverses modalités qui seront précisées ultérieurement. Avant érosion, la nappe devait s'étendre, d'Ouest en Est, sur plus de 300 km. On pourrait aussi considérer comme des jalons, abandonnés au cours de sa progression vers le Sud, les massifs medjaniens situés dans la zone II ([5]) (*fig.* 1 et 3). Leur répartition n'obéit en effet à aucune loi générale. Dans ce cas, la flèche du glissement, d'au moins 20 km, atteindrait peut-être localement 100 km.

On voit que la reconnaissance d'une telle nappe doit conduire à modifier les conceptions actuelles sur l'évolution tectonique de l'Atlas tellien. En particulier, l'étude de cette unité permettra peut-être d'expliquer, à l'échelle de l'Algérie, la mise en place des nappes telliennes.

GÉOLOGIE. — *Précisions sur la tectonique de l'extrémité nord de la chaîne des Aravis (Haute-Savoie).* Note de M. **Jean Rosset**, transmise par M. Léon Moret.

Les falaises qui dominent la rive gauche de l'Arve, entre la station de Balme et Magland, peuvent être considérées comme le flanc normal d'un anticlinal couché dont la tête se voit dans la forêt de la Douve, en face de Balme (feuille de Cluses, n° 2, au 1/20 000) ([1]). Au-dessous, l'érosion a coupé obliquement deux autres unités au moins, anticlinaux ou écailles, l'une érodée jusqu'à l'Urgonien, et l'autre jusqu'à l'Hauterivien, chevauchées par l'Urgonien et l'Hauterivien de la falaise de l'Arve.

([5]) *Bull. Soc. géol. Fr.*, 4e série, **26**, 1926, p. 47-60.

([6]) *Id.*, 6e série, **2**, 1952, p. 619-640 et *XVe Section (Paléovolcanologie et Tectonique) du XIXe Congrès géol. international.* Alger, 1952 (*fig.* 2 et 4) (à l'impression)

([1]) J. Rosset, *Comptes rendus*, **234**, 1952, p. 1301.

La plus septentrionale de ces écailles inférieures (anticlinal de Radon-le-Queut) est constituée surtout d'une couverture urgonienne dont la plus grande partie est inclinée vers le Nord-Est. Elle se termine au Nord du Queut par un brusque plongement des couches, pli-faille en liaison avec la faille du Rocher Blanc, dans l'axe de laquelle il se place. Dans la région de Radon, on observe l'autre flanc de l'anticlinal où l'Urgonien, débité en un paquet d'écailles séparées par des miroirs de failles de plusieurs centaines de mètres carrés plonge vers le Sud-Est. Une petite frange de marnes du Gault borde ces écailles vers le Sud, tandis qu'un peu plus au Nord, dans les falaises qui dominent les chalets de « sous Radon », un lambeau de Sénonien constitue le terme le plus élevé de la série. Il faut peut-être attribuer à l'Hauterivien supérieur un affleurement visible à l'altitude 650 m à l'Ouest 20° Sud de « sous Radon » et qui constituerait alors le noyau de cet anticlinal. Vers le Sud, des éboulis recouvrant tout, empêchent de suivre la plongée des couches. A l'Ouest une faille plate marque le contact de cette unité de Radon-le-Queut avec l'Hauterivien du compartiment des Lays qui le chevauche. Enfin à l'Est, sur la rive droite de l'Arve, au Nord du lieudit « chez Party », un petit affleurement d'Urgonien dont la position semblait assez énigmatique, pourrait constituer le témoin le plus oriental de notre unité, le seul visible sur la rive droite, à cause de l'inclinaison générale des couches vers l'Est.

Les affleurements attribués à la deuxième écaille-anticlinal se suivent sur une ligne droite partant de Chessin, en face de Magland, pour monter jusqu'au-dessous de Vormy. Le noyau hauterivien, bien développé cette fois, forme la falaise visible au Nord-Ouest des Grangers; les couches y pendent vers le Nord-Ouest. On retrouve l'Hauterivien plus haut dans les bois de Petit, mais ici le pendage passe du Nord-Ouest au Sud-Est quand on suit les affleurements en marchant du Nord vers le Sud. Les deux flancs de l'anticlinal, assez étroit, sont donc conservés et visibles. La couverture de calcaire urgonien se montre en trois points : à l'extrémité Nord-Est au-dessus de Chessin, un affleurement réduit; au Nord du Chalet de la Pille, un affleurement important bien visible grâce à la trouée que l'Électricité de France a creusée dans les bois; enfin, au-dessus de l'Hauterivien de Petit, l'Urgonien plongeant vers le Sud-Ouest forme un escarpement de plus de 100 m, couronné à l'altitude 1403,3 par un peu de Gault. Des éboulis masquent le contact de cette deuxième unité avec l'Hauterivien des falaises situées sous Vormy.

Il n'est pas impossible que les affleurements assez importants de l'Hauterivien situés plus au Sud dans les bois qui dominent le Ranzier et les Pras, constituent les témoins d'une troisième écaille. Mais ici, l'Hauterivien seul est en place de façon certaine. La présence de l'Urgonien qui forme toute une série de pitons parfois élevés, au milieu des forêts, entre

cet Hauterivien et celui de la falaise de l'Arve, semble s'expliquer par d'importants glissements provenant de la grande falaise située au-dessous de Chérente.

Au-dessus des deux (ou trois) écailles décrites, s'étend la longue carapace d'Hauterivien et d'Urgonien qui forme la grande falaise depuis la pointe d'Areu jusqu'au-dessus de la Douve. La tectonique de cette couverture est pratiquement indépendante de la tectonique des écailles sous-jacentes; seules des failles verticales semblent correspondre aux accidents synclinaux qui séparent nos écailles. La plus importante de ces failles, celle du Rocher Blanc qui limite l'avancée extrême de l'écaille septentrionale, a déjà été décrite dans la Note de 1952 précitée.

De ces faits nouveaux se dégage la *conclusion suivante* : Quand la chaîne des Aravis s'est mise en place, l'extrémité Nord de la couverture décollée des massifs cristallins a formé d'abord les deux (ou trois) plis mentionnés dans cette Note, puis la masse principale de l'Urgonien a passé par-dessus, chevauchant, laminant et écaillant ces unités, les débordant même vers le Nord, ce qui explique peut-être la faille du Rocher Blanc avec son rejet de 450 m. Notons que la constatation de ces complications structurales, qui n'apparaissent pas dans la coupe classique de la rive droite de l'Arve (la falaise urgonienne de Balme y correspond à la falaise principale des Aravis), est rendue possible par la surélévation axiale qui se manifeste dès la rive gauche et de l'érosion subséquente.

OCÉANOGRAPHIE. — *Sur la formation des croissants de plage (beach cusps) et les mouvements de sédiments dans le profil.* Note de M. **André Rivière** et M[lle] **Solange Vernhet**, présentée par M. Donatien Cot.

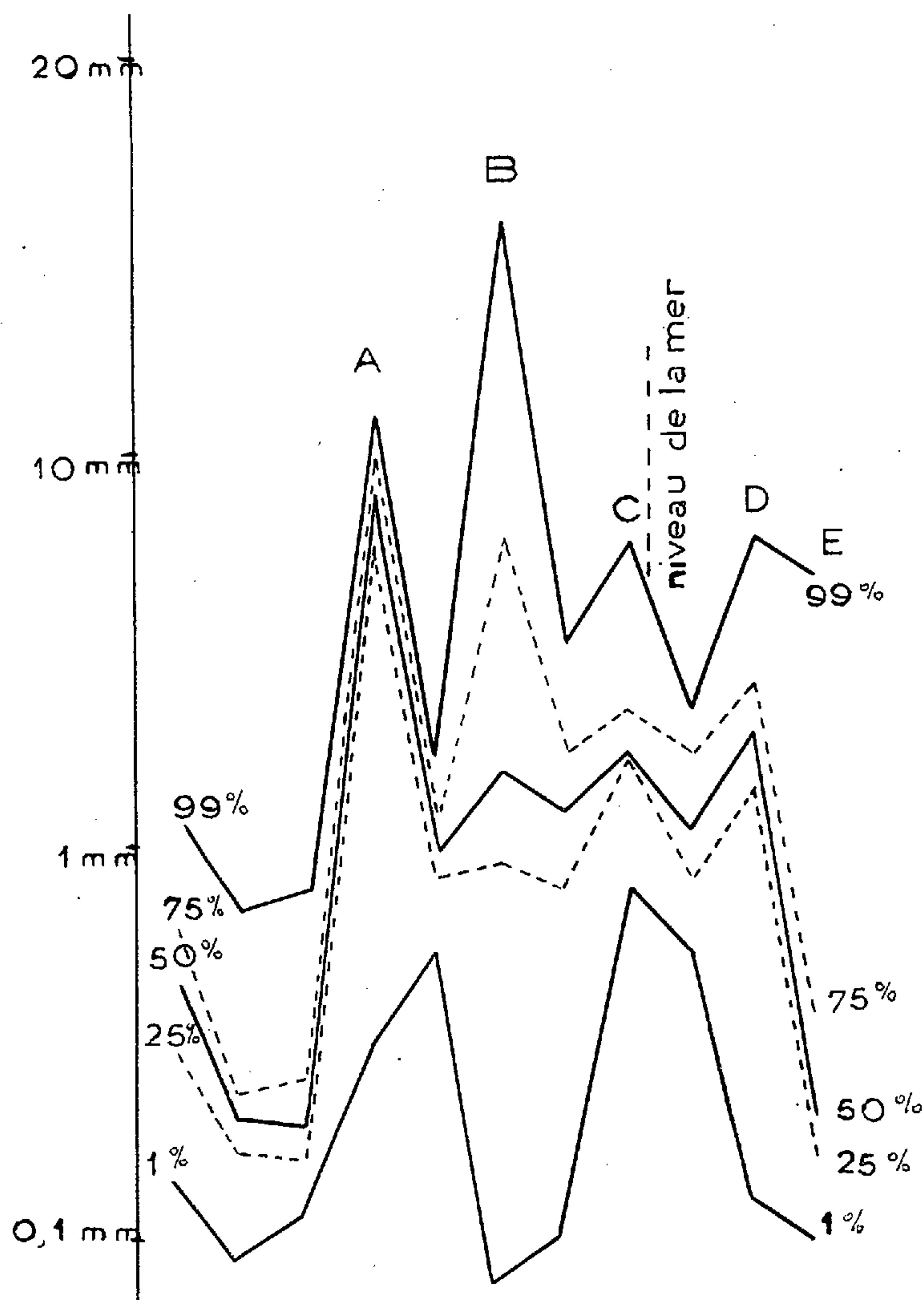
L'observation suivie de certaines plages montre que les cusps n'apparaissent que lors des phases dégressives des tempêtes. Leur formation n'est donc pas liée à un état défini de la mer, mais à une *évolution* de l'état de celle-ci. La succession des phénomènes conduit à penser que des phénomènes d'apport, liés à la phase terminale des tempêtes, favorisent leur existence.

La morphologie et l'évolution des « cusps » ont fait l'objet d'excellentes mises au point récentes (1) et (2) et nous n'y reviendrons pas ici. Des observations prolongées effectuées sur la rive nord du Golfe de Saint-Tropez et plus occasionnellement sur le tombolo occidental de Giens nous ont montré que des cusps (d'ailleurs de faibles dimensions et d'évolution variable) n'y existent guère *qu'après des périodes de gros temps.* Bien souvent, la présence simultanée de plusieurs niveaux de cusps marque les

---

(1) A. Guilcher, *Bul. Soc. Geol. Fr.*, 5e série, **19**, 1949, p. 15, 30.
(2) Ph. H. Kuener, *Marine géology*, p. 293-297.

étapes du retour au niveau normal de la mer momentanément soulevée au rivage par la poussée des vents. A plusieurs reprises, il a été vérifié que la formation des cusps ne s'amorce que lors de la décroissance des



Profil de la plage W de Giens.
A, cusps bien formés; B, cordon rectiligne; C, cusps embryonnaires; D, cailloutis; E, sable fin.

tempêtes ou immédiatement après. Le sable des plages étudiées s'accompagne d'une certaine proportion de graviers et de cailloutis le plus souvent concentrés, soit dans les talus de déferlement (parfois étagés en plusieurs niveaux), soit en lignes de cusps plus ou moins évolués, parfois pareillement étagées. La granulométrie de ces différentes formations est beaucoup plus grossière que celle du reste de la plage, mais il y a des différences

importantes : *a.* dans les talus de déferlement actifs ou abandonnés par suite d'une variation momentanée du niveau marin, la granulométrie est très étalée entre les éléments grossiers et des éléments à peu près aussi fins que ceux que l'on peut trouver dans le sable avoisinant ([3]); *b.* au contraire, dans les cusps, les éléments fins n'existent plus, même lorsque ces cusps sont embryonnaires. La figure met clairement en évidence cette différence qui s'explique par le fait que les éléments des talus de déferlement se sont constitués simplement par *transfert dans une zone d'agitation*, tandis que la formation des cusps implique une *lévigation prolongée* par le va-et-vient des vagues. Talus de déferlement et cusps résultent donc d'actions marines totalement différentes et ne se forment d'ailleurs pas aux mêmes niveaux.

Ces différences sont encore soulignées par le fait que la présence de talus de déferlement étagés ne traduit guère que des variations de niveau, tandis que les cusps étagés n'apparaissent qu'après des périodes de mauvais temps. Il est d'ailleurs bien évident qu'un talus de déferlement peut se constituer en même temps qu'une ligne de cusps et à un niveau inférieur à lui, de sorte que ces deux types de formations peuvent coexister sur la portion émergée d'une plage.

On sait que les vagues poussées par le vent ont une action érosive intense, rejetant vers les petits fonds les sédiments meubles arrachés aux plages, ce qui entraîne, en particulier, la dispersion des éléments sableux grossiers et des graviers habituellement concentrés dans les talus de déferlement. Ces phénomènes tiennent, en grande partie, à l'existence de l'« undertow » résultant de la surélévation au rivage des eaux poussées par la tempête. En l'absence de vent, la seule action des vagues aurait, on peut le constater en modèle réduit, un effet exactement inverse. Comme à la fin d'une tempête, le vent tombe plus vite que la houle, cette action doit prédominer momentanément, et l'on observera des effets de transport de sédiment vers le rivage et notamment sans doute le retour des éléments grossiers précédemment dispersés.

C'est l'immobilisation progressive de ceux-ci dans la zone de va-et-vient des lames qui sera le point de départ de la formation des cusps suivant un mécanisme bien connu.

Au moins dans les conditions de nos études, il apparaît donc que la formation des cusps, très souvent assimilée à une forme particulière d'ablation, dépend tout autant d'un phénomène initial d'apport. Il semble que ces actions de sens opposé puissent être soit simultanées, soit plus ou moins séparées dans le temps.

([3]) A. Rivière, *Comptes rendus*, **229**, 1949, p. 940.

CHIMIE VÉGÉTALE. — *Les acides uroniques et aldobiuroniques séparés par hydrolyse acide de la paille de blé et de certains bois d'arbres angiospermes.* Note M. **Adrien Roudier**, présentée par M. Gabriel Bertrand.

Les acides aldobiuroniques, constitués par la combinaison osidique d'un acide uronique et d'un aldose, sont relativement très résistants à l'hydrolyse. Il en résulte que lorsque l'on traite des tissus végétaux par un acide dilué (acide sulfurique N/2 bouillant, par exemple), les restes d'acides uroniques ne sont séparés qu'en partie des restes d'aldoses auxquels ils étaient reliés dans les hémicelluloses, par exemple, et se retrouvent dans l'hydrolysat principalement sous forme d'acides aldobiuroniques. L'étude de la constitution de ces derniers permet ainsi d'obtenir très simplement des renseignements précieux sur la constitution des hémicelluloses.

C'est ainsi que nous avons pu obtenir par précipitation alcoolique, après neutralisation par le carbonate de baryum, à partir d'un hydrolysat de paille de blé par l'acide sulfurique N/2, une fraction d'uronates et d'aldobiuronates de baryum dans laquelle l'analyse chromatographique sur papier [solvant homogène, acétate d'éthyle-acide acétique-acide formique-eau, 9 : 1, 5 : 0, 5 : 2 en volumes (1)] nous a montré, en plus des acides hexuroniques, la présence de trois acides aldobiuroniques que nous désignerons par I, II et III. En effectuant un grand nombre de chromatogrammes sur papier nous avons pu obtenir, par élution des bandes correspondantes, des quantités de ces différents corps (20 à 150 mg) suffisantes pour effectuer quelques essais et en particulier l'hydrolyse [par l'acide chlorhydrique N/2, après une méthanolyse par le méthanol à 4 % de HCl (2)] des acides aldobiuroniques en leurs constituants.

Nous avons pu ainsi constater que les trois acides I, II et III étaient constitués respectivement d'acide monométhyl-glucuronique et de xylose (I), d'acide glucuronique et de xylose (II), d'acide glucuronique et de galactose (III).

En tenant compte du travail de Bishop (3), I et II peuvent être identifiés respectivement au 3 α-[monométhyl-D-glucuronosyl]-D-xylose et au 3α-[D-glucuronosyl]-D-xylose. L'acide III qui se trouve en quantités beaucoup plus faibles que les deux autres, se comporte sur le chromatogramme comme l'acide aldobiuronique extrait de la gomme arabique

---

(1) Solvant utilisé par J. K. N. Jones qui nous en a indiqué la formule.

(2) J. K. N. Jones et L. E. Wise, *J. Chem. Soc.*, 1952, p. 3389.

(3) *Can. J. Chem.*, 31, 1953, p. 134.

[6β-(D-glucuronosyl)-D-galactose] [4], mais cela n'est naturellement pas suffisant pour conclure à une identité, la liaison entre l'acide glucuronique et le galactose pouvant occuper une position différente.

Nous signalerons que la réaction colorée de détection des taches sur le chromatogramme avec le phtalate acide d'aniline [5], [6] fournit des indications précieuses sur la constitution des acides aldobiuroniques. Les deux corps I et II précédents donnent lorsque l'on chauffe progressivement le chromatogramme développé et imprégné de réactif, d'abord la couleur rose-chair des acides uroniques, puis la couleur pourpre des pentoses qui masque la précédente. L'acide III, comme d'ailleurs celui extrait de la gomme arabique, donne une coloration noire intense, caractéristique, due à la superposition des colorations rose-chair des acides uroniques et brun-verdâtre des hexoses.

Nous avons pu constater en outre que la fraction d'acides hexuroniques était constituée surtout d'acide galacturonique [réaction d'Ehrlich [7] positive et formation d'acide mucique sous l'action de l'eau de brome] et d'un peu d'acide glucuronique (présence de la glucurone mise en évidence par la chromatographie sur papier dans la solution aqueuse acide maintenue, au préalable, une heure à l'ébullition).

Dans le cas des bois d'arbres angiospermes (Peuplier, Tilleul, Tremble), nous avons constaté à l'analyse chromatographique la présence d'un acide monométhylglucuronique, d'un acide aldobiuronique se comportant à la chromatographie comme I [8]. Il n'y a pas de tache correspondant à II. Mais, entre la position de celui-ci et celle de III se trouve une tache se colorant immédiatement en pourpre avec le phtalate acide d'aniline, ce qui semblerait indiquer une proportion plus faible d'acide uronique que chez II et qui correspond, de toutes façons, à un corps de constitution autre que celle de l'acide aldobiuronique II. Il en résulte qu'il existe certainement une différence dans la constitution des hémicelluloses de la paille de blé, d'une part, et des bois d'arbres angiospermes, d'autre part.

A notre connaissance, la présence d'un acide aldobiuronique constitué d'un reste d'acide glucuronique et d'un reste de galactose n'avait pas encore été signalée dans les hydrolysats de tissus lignifiés et la séparation chromatographique des acides I et II n'avait non plus jamais été effectuée.

---

(4) HOTCHKISS et GOEBEL, *J. Amer. Chem. Soc.*, 58, 1936, p. 858.

(5) S. M. PARTRIDGE, *Nature*, 164, 1949, p. 443.

(6) A. ROUDIER, *Chim. anal.*, 33, n° spécial 11 *bis*, 1951, p. 391.

(7) *Ber.*, 65, 1932, p. 352.

(8) J. K. N. Jones et L. E. Wise [1] ont montré la présence dans un hydrolysat de bois de *Populus tremuloides*, du 2-α-[4-métyl-D-glucuronosyl]-α-D-xylose.

NUTRITION. — *Influence de la consommation d'eau sur l'élimination intestinale et rénale du calcium.* Note de M. **Jean Causeret**, présentée par M. Robert Courrier.

L'ingestion de volumes d'eau importants entraîne chez le Rat une forte augmentation de l'élimination fécale et urinaire du calcium. Cette augmentation provoque elle-même un abaissement de l'utilisation physiologique du calcium alimentaire.

Bien que Brull et collab. (1) aient montré chez le Chien que la polyurie provoquée par intubation de volumes d'eau importants s'accompagne d'une augmentation de l'excrétion calcique rénale, il ne semble pas que l'on ait jamais étudié systématiquement l'influence de la consommation d'eau sur l'utilisation physiologique du calcium alimentaire.

Nous avons étudié ce problème chez seize jeunes rats blancs de sexe mâle, pesant de 80 à 130 g, et répartis en trois lots comprenant respectivement 5, 5 et 6 sujets. Ces trois lots ont étés soumis à un même régime alimentaire, préparé avec des quantités d'eau différentes.

La composition du régime sec était la suivante : *caséine,* 18; *huile d'arachide,* 9; *amidon,* 44; *saccharose,* 24; *mélange salin de Hubbel sans* CO_3Ca, 2; *carbonate de calcium,* 1; *agar-agar,* 2; *vitamines hydrosolubles et liposolubles.* La cuisson de ce mélange a été réalisée au moyen des quantités d'eau suivantes :

lot I : 500 g d'eau par kilogramme de mélange sec;
lot II : 1 300 g d'eau par kilogramme de mélange sec;
lot III : 2 000 g d'eau par kilogramme de mélange sec.

Les études métaboliques ont duré 10 jours, la récolte des excreta commençant un jour après la détermination des ingesta et se poursuivant un jour de plus. Le calcium a été dosé par la méthode de Guillaumin dans les régimes humides, les fèces déshydratées et pulvérisées et l'urine.

Les résultats obtenus sont indiqués ci-après.

On voit que, conformément aux faits déjà signalés par Brull et coll., l'ingestion d'une quantité d'eau importante peut entraîner un accroissement très net de l'élimination urinaire du calcium : par rapport au lot I, celle-ci est sensiblement doublée pour le lot II et triplée pour le lot III.

Mais la perte fécale de calcium augmente également lorsque la quantité d'eau ingérée s'accroît.

---

(1) L. Brull, R. Poverman et H. Goffard, *Arch. Int. Physiol.*, **43**, 1936, p. 238.

	Lot I	Lot II	Lot III
Eau consommée (cm³) :			
Avec le régime...........	70	172	265
Boisson	52	40	35
Total....................	122	212	300
Calcium ingéré (mg)........	579,8	591,8	603,3
Calcium éliminé (mg) :			
Ca fécal	263,0	318,4	349,1
Ca urinaire...............	3,8	7,2	11,9
Ca total..................	266,4	325,6	361,0
C. R. du calcium (²) %.....	54,0 ± 0,94	45,0 ± 2,39	40,6 ± 3,11

En valeur relative, l'augmentation n'est pas aussi marquée que celle de la perte urinaire : cependant, l'effet de cette augmentation sur la valeur du coefficient de rétention est de beaucoup le plus important, puisque le calcium fécal représente ici de 97 à 99 % du calcium excrété au total. Il en résulte que le coefficient de rétention du calcium est nettement abaissé chez les animaux qui ingèrent des quantités d'eau excessives.

PALÉONTOLOGIE HUMAINE. — *Remarques sur la dentition de lait de l'*Homo neanderthalensis. Note (*) de M. **Pierre David**, transmise par M. Pierre Pruvost.

Nos connaissances sur la dentition de lait du type humain qui vécut en Europe occidentale aux temps moustériens sont extrêmement lacunaires. Une usure précoce et fortement marquée efface le dessin de la table dentaire rendant impossible toute comparaison anatomique précise. Les classiques travaux du Dr Henri-Martin sur l'enfant de La Quina nous ont bien fait connaître les molaires de lait supérieures, malheureusement en mauvais état de conservation; les recherches de Buxton sur l'enfant de Gibraltar ont donné quelques indications sur la dentition inférieure, d'après un spécimen fortement abrasé, de sorte que de tels documents ne révèlent que d'une manière insuffisante la morphologie dentaire.

Nos fouilles dans le gisement moustérien de La Chaise (Charente) nous ont permis de mettre à jour des pièces d'une remarquable conservation, révélant, pour la première fois, d'une façon particulièrement nette, la struc-

(²) Le coefficient de rétention du calcium est calculé par la formule suivante :

$$\text{C. R.} = \frac{\text{Ca ingéré} - (\text{Ca fécal} + \text{Ca urinaire})}{\text{Ca ingéré}} \times 100$$

(*) Séance du 21 septembre 1953.

ture des molaires inférieures de lait et de la première molaire inférieure définitive d'un enfant moustérien.

Toutes ces dents ne dépassent pas d'une manière sensible, les dimensions des dents correspondantes d'un enfant moderne; elles offrent en outre un degré de complication au moins aussi grand, dans certaines dispositions même une spécialisation plus accentuée.

La première molaire de lait a perdu toute trace de paraconide. Une crête oblique relie le protoconide au métaconide; la *fovea* antérieure est bien creusée, le talonide est très développé. Rien ne permet de retrouver dans une telle dent la marque d'une disposition ancestrale coupante, évoquant celle des Singes Anthropomorphes.

La seconde molaire inférieure de lait présente un relief compliqué. La *fovea* antérieure est bien délimitée; le talonide porte un tubercule supplémentaire (*sextum tuberculum*) nettement individualisé.

La première molaire inférieure permanente montre tous les caractères de la dent correspondante de l'homme moderne. Les quatre denticules fondamentaux atteignent sensiblement les mêmes dimensions, le cinquième denticule ou hypoconulide est nettement plus petit que les précédents. Des tubercules accessoires s'observent sur la ligne médiane, en particulier entre le protoconide et le métaconide. L'hypoconide vient au contact du métaconide, dans la partie centrale de la table dentaire; nous avons ainsi sur cette dent, la disposition de type dryopithèque, qui persiste très généralement sur la première molaire inférieure de l'Homme moderne.

Il convient de souligner le caractère extrêmement évolué d'une telle dentition. Au niveau de l'*Homo neanderthalensis* toutes les particularités dentaires de l'Homme moderne étaient acquises; dans une certaine mesure même on pourrait déceler une complication ultra-humaine sur le type moustérien.

GÉNÉTIQUE. — *Sur la multiplicité des mécanismes génétiques conduisant à des barrages chez* Podospora anserina. Note (*) de M. **Georges Rizet**, présentée par M. Roger Heim.

Chez *Podospora,* quatre couples au moins de gènes différents, appartenant à trois groupes de linkage, peuvent être responsables de la formation de barrages. Trois de ces couples ont été mis en évidence par l'analyse d'un seul croisement entre souches d'origine géographique différente : il semble donc que les souches sauvages soient très polymorphes.

Nous avions déjà signalé, chez *Podospora* [1], certaines irrégularités

(*) Séance du 14 septembre 1953.

[1] G. Rizet, *Thèse Sciences*, Paris, 1943.

observées dans des croisements entre souches d'origine géographique différente. Nous avons trouvé récemment une autre manifestation du polymorphisme de cette espèce : la présence de barrages entre souche *A* (*S* ou *s*) provenant du Calvados et *M* provenant de l'Aisne. Ces barrages sont morphologiquement identiques à ceux que nous avons décrit [2] entre souches *S* et *s*, mais leur déterminisme génétique est évidemment différent puisque, dans les confrontations où ils se manifestent, une souche *S* peut être remplacée par une souche *s*.

Les confrontations *M*/*S* ou *M*/*s* qui intéressent deux souches de signes différents sont fertiles : nous avons donc pu, en particulier, analyser la descendance de croisements $M \times s$. Nous avons obtenu en F_1 plusieurs centaines de souches issues chacune d'une ascospore uninucléée dont certaines, par groupes de 20 ou même de 40, ont été confrontées deux à deux de toutes les manières possibles. La plupart de ces confrontations fournissent également des barrages, mais celles qui n'en fournissent pas permettent de grouper ces souches en huit catégories que nous avons appelées *g*, *h*, *i*, *j*, *k*, *l*, *M*, *s*. Deux souches appartenant à une même catégorie ne fournissent pas de barrage alors que des barrages se produisent dans tous les autres cas. Nous avons donc pu, en utilisant comme test une ou deux souches de chaque catégorie, rechercher les caractères de la totalité des souches F_1 isolées. A quelques exceptions près, constituées par des souches donnant barrage dans tous les cas (moins de 5 %), ces souches appartiennent aux huit groupes cités, les chiffres obtenus pour les divers groupes étant sensiblement égaux.

Ces résultats se comprennent si l'on admet que les souches *M* et *s* diffèrent par au moins trois couples de gènes que nous appellerons tt_1, uu_1, vv_1, un barrage se produisant lorsque les deux souches confrontées diffèrent par au moins un de ces gènes.

L'analyse de la descendance de croisements entre souches F_1 appartenant à des groupes différents confirme ce point de vue. L'un d'eux seulement, $M \times s$, fournit encore huit types de souches, d'autres quatre types ($s \times j$; $s \times l$; $s \times h$; $g \times k$; $g \times i$), d'autres enfin deux types seulement ($s \times g$; $l \times g$; $i \times j$; $l \times k$; $M \times h$; $s \times k$; $s \times i$). Toutes les souches F_2 ainsi obtenues rentrent dans les diverses catégories constituant la F_1; il devient donc facile d'établir la formule génique de ces catégories. Rien dans les résultats obtenus ne rappelle les particularités des souches s^S fournies par le croisement $S \times s$ (*loc. cit.*) : la souche *M* ne porte donc pas le gène *S*.

On retrouve des souches présentant les caractères des souches s^S dans la descendance de tous les croisements entre une souche *S* et une souche F_1

(2) G. Rizet, *Rev. Cytol. et Biol. végét.*, 13, 1952, p. 51-92.

quelconque : il semble donc que la souche M porte le gène s. Les souches s^S obtenues dans ces croisements ne constituent d'ailleurs pas une catégorie homogène : il en existe autant de types que de génotypes, quant aux couples tt_1, uu_1, vv_1, ces divers types donnant barrage entre eux. Toutes ces souches s^S montrent des réversions spontanées vers les souches s identiques quant au reste du génotype et il ne semble pas que ce génotype influe sur la fréquence des réversions. Cette absence d'interaction se manifeste encore d'une autre manière : on peut induire la transformation d'une souche s^S donnée en souche s correspondante par l'action d'une souche s dont le génotype est différent. Ainsi le barrage que l'on observe dans de telles confrontations ne constitue nullement une barrière pour la transformation.

Les divers croisements réalisés ont permis d'apporter quelques précisions quant à la localisation et aux rapports des divers gènes envisagés : les gènes t et u ne sont pas liés et très voisins des centromères correspondants. Le gène v au contraire est éloigné du centromère et le couple vv_1 probablement indépendant des couples tt_1 et uu_1. Les couples tt_1 et Ss sont étroitement liés.

Ainsi chez *Podospora anserina* nous avons rencontré au moins quatre couples de gènes différents, appartenant sans doute à trois groupes de « linkage » qui peuvent être responsables de la formation de barrages. L'un, Ss, nous était déjà connu par des singularités (*loc. cit.*) que nous n'avons pas retrouvées pour les trois couples nouvellement étudiés. Le fait que ces trois couples aient été mis en évidence par l'analyse d'un seul croisement initial, intéressant deux souches d'origine géographique différente, tend à montrer que les souches sauvages sont très polymorphes. Si les barrages sont réellement des phénomènes d'inhibition, on peut voir là un mécanisme, sans doute imparfait, mais peut-être réel d'isolement de formes locales chez les Champignons. Enfin le fait qu'un même aspect morphologique : la production de barrages, puisse être sous la dépendance de gènes variés, est de nature à rappeler la nécessité d'études expérimentales précises et répétées dans les études génétiques de populations.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Action des antipodes optiques du tryptophane sur la croissance de certaines espèces bactériennes* [1]. Note de M. **Jacques Nicolle**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

Nous avons pu observer que le $d(+)$ tryptophane antipode *non* naturel qui n'a pu convenir ni comme source de carbone, ni comme source d'azote pour nos bactéries exerce sur elles une action inhibitrice vis-à-vis de leur croissance.

---

(1) Souches de l'Institut Pasteur de Paris.

Utilisant notre milieu synthétique habituel [2] nous avons cherché si les antipodes optiques du tryptophane pouvaient convenir comme seule source de carbone et comme seule source d'azote aux espèces bactériennes suivantes :

Salmonella enteritidis typhimurium Danitz, *Salmonella enteritidis* Gaertner, *Salmonella typhi* H 901 Lister, *Salmonella paratyphi B.* Jourdan, *Escherichia coli* Monod, *Proteus vulgaris* X 19, *Shigella flexneri*, *Shigella dysenteriæ* 35, *Klebsiella pneumoniæ*, *Pseudomonas æruginosa* melanifere, *Bacillus subtilis* Bromborough.

1° Le *l* (—) tryptophane (antipode naturel) :

a. a pu constituer une très médiocre source de carbone et seulement pour les 4 espèces suivantes :

Salmonella enteritidis typhimurium Danitz, *Escherichia coli* Monod, *Shigella dysenteriæ* 35, *Pseudomonas æruginosa* melanifère;

b. il s'est montré utilisable comme source d'azote (moins bien que le sulfate d'ammoniaque) [3] pour les 8 espèces suivantes :

Salmonella enteritidis typhimurium Danitz, *Salmonella enteritidis* Gaertner, *Escherichia coli* Monod, *Salmonella typhi* H 901 Lister, *Shigella flexneri*, *Shigella dysenteriæ* 35, *Pseudomonas æruginosa* melanifere, *Proteus vulgaris* X 19.

2° Le *d* (+) tryptophane (antipode non naturel) n'a pu convenir en aucun cas ni comme source de carbone, ni comme source d'azote.

3° Nous avons alors cherché si ce dernier isomère possédait une action empêchante pour la croissance de nos bactéries. Sur les 11 espèces en question nous avons obtenu : deux arrêts complets de croissance pour *Proteus vulgaris* X 19 et *Klebsiella pneumoniæ*, des diminutions ou des retards dans la croissance pour les 9 autres espèces.

Nous présentons ci-après à titre d'exemple les courbes relatives à des mesures effectuées avec l'appareil de Coleman pour une souche de *Salmonella enteritidis typhimurium* Danitz à pH 7,2 et à pH 8,0. Dans des tubes de 20 cm^3 de notre milieu synthétique nous avons introduit 0,060 g de *d* (+) glucose, puis des doses diverses de *d* (+) tryptophane. Pour 0,010 g (soit 0,050 %) et plus, un effet inhibiteur très net se produit dans tous les cas, mais ce qui mérite aussi d'être signalé c'est que pour des quantités faibles de l'ordre de 10^{-4} g (soit une concentration de 5.10^{-4}) nous obtenons au contraire un effet exaltant, c'est-à-dire que la croissance est alors supérieure à celle de notre témoin qui ne renferme que du glucose.

---

(2) A. Lwoff, F. Nitti et Mme Tréfouël, *Ann. Inst. Pasteur*, 67, 1941, p. 17.

(3) J. Panijel et J. Huppert, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 1226.

4° Nous avons examiné si l'apport de l (—) tryptophane à un milieu contenant l'autre antipode comme inhibiteur pouvait annihiler cette action et restituer une croissance normale, mais les résultats furent négatifs.

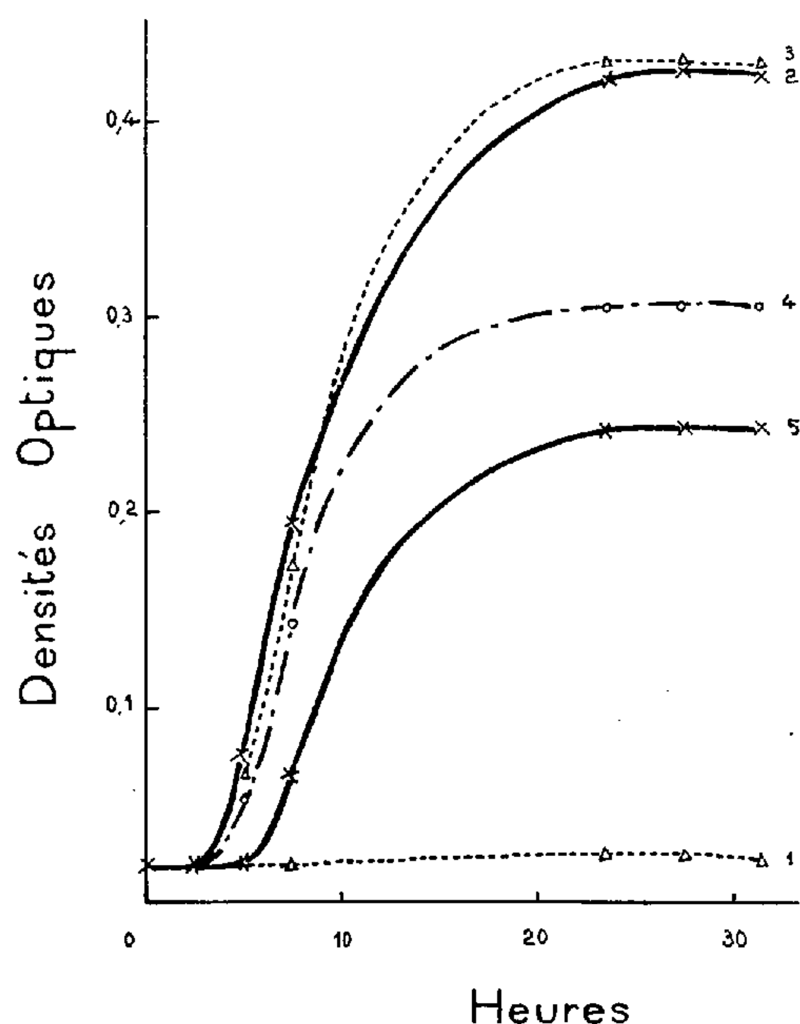


Fig. 1. — pH 7,2.

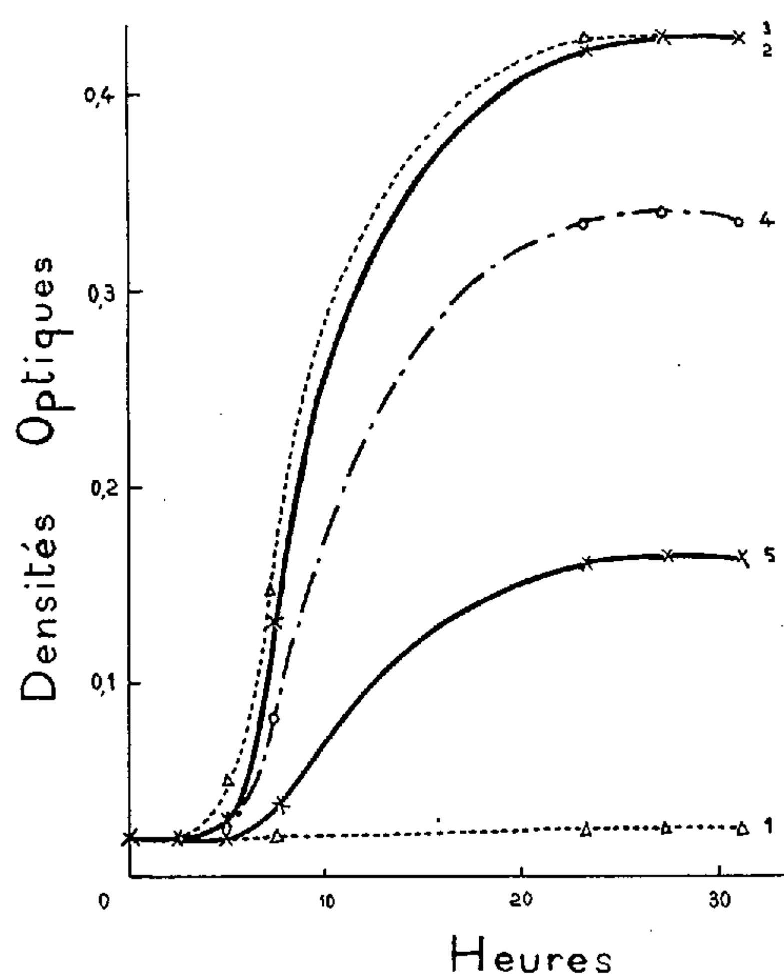


Fig. 2. — pH 8,0.

1, témoin sans carbone; 2, témoin normal; 3, 4 et 5, avec des doses de d (+) tryptophane de 10^{-4} g, 10^{-2} g, 10^{-1} g en plus du milieu normal et du glucose. Effet inhibiteur plus important à pH 8,0 qu'à pH 7,2.

5° Les courbes obtenues en portant en abscisse les concentrations en antipode *non* naturel et en ordonnée les maxima de croissances y relatifs ne se présentent pas sous une forme linéaire.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur l'évolution et le sort de l'éthanal libéré au cours de la fermentation alcoolique.* Note de MM. **Jean Ribéreau-Gayon** et **Émile Peynaud**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

Il a été démontré que l'acide acétique (a), l'acide succinique (s), l'acétoïne (m) et le 2.3-butanediol (b), produits de manière constante par la fermentation alcoolique, ainsi que la petite quantité d'éthanal (h) restant quand le sucre a été transformé, sont formés à partir de l'acide pyruvique (p) provenant de la fermentation glycéropyruvique [1]. Ces corps équivalent donc

[1] L. Genevois, E. Peynaud et Ribéreau-Gayon, *Comptes rendus*, 1946, **223**, p. 693; 1947, **224**, p. 762; 1948, **226**, p. 126; 1948, **226**, p. 439; 1948, **227**, p. 227; 1949, **229**, p. 479; 1949, **229**, p. 777.

au glycérol (g) et l'on peut écrire :

$$5s + 2a + b + 2m + h = \Sigma = p = g.$$

Dans plusieurs centaines de fermentations, Σ avait été trouvé égal à 0,8 ou 0,9 g, mais une amélioration du dosage du glycérol dans les milieux fermentés nous a permis de diminuer la marge d'erreur et nous trouvons, dans des fermentations conduites en anaérobiose, Σ/g égal en moyenne à l'unité.

Dans la formation des produits secondaires, la décarboxylation de l'acide pyruvique qui donne de l'éthanal, peut intervenir avant ou après la condensation, mais il existe toujours au cours d'une fermentation une certaine quantité d'éthanal libéré.

Nous avons déterminé journellement, en fonction de la disparition du sucre, l'évolution de la teneur en éthanal dans un grand nombre de fermentations, conduites avec des levures différentes, dans divers milieux nutritifs et en faisant varier les conditions extérieures de température, d'aération, etc.

Dans tous les cas l'évolution de l'éthanal suit la même marche : montée rapide du taux d'éthanal tout au début, avec les premiers grammes de sucre transformé, jusqu'à un maximum de valeur très variable suivant les levures et les conditions, atteint généralement lorsque 50 à 100 g de sucre sont fermentés, puis chute plus ou moins accusée. Lorsque la fermentation se déroule au contact de l'air, on observe à la fin du phénomène une remontée de l'éthanal due à l'oxydation de l'alcool. Voici pour deux levures des exemples de l'évolution de l'éthanal dans un milieu contenant 205 g de sucre par litre. L'éthanal est exprimé en milligrammes par litre.

	Saccharomyces cerevisiae				*Saccharomycode bisporus*			
	aérobiose		anaérobiose		aérobiose		anaérobiose	
	Sucre fermenté.	Éthanal.	Sucre fermenté.	Éthanal.	Sucre fermenté.	Éthanal.	Sucre fermenté.	Éthanal.
2 jours...	10	25	5	24	29	29	17	20
3 jours...	50	45	20	71	–	–	–	–
4 jours...	73	70	45	114	95	47	62	26
6 jours...	144	83	85	107	151	46	101	32
7 jours...	154	43	94	63	169	39	125	32
11 jours...	203	36	125	36	200	33	186	23

Les teneurs les plus élevées en éthanal enregistrées dans la phase de démarrage sont obtenues avec les *Saccharomyces*; il peut y avoir jusqu'à 125 mg/l d'éthanal libre.

Les autres genres de levures, *Saccharomycode, Torulopsis, Kloeckera,* forment des quantités beaucoup plus faibles. De plus, les *Saccharomyces* libèrent davantage d'éthanal en anaérobiose qu'au contact de l'air, jusqu'à 50 mg de plus, alors que c'est l'inverse pour les autres levures. Les petites quantités d'éthanal ainsi libérées ne peuvent provenir que de la fermentation glycéropyruvique. Elles dépendent de deux facteurs : la proportion du sucre qui subit la fermentation glycéropyruvique et surtout la vitesse avec laquelle cet éthanal ou ses précurseurs sont utilisés pour former des produits secondaires. La vitesse de formation est d'abord plus grande que la vitesse d'utilisation et c'est à ce décalage que l'on doit l'apparition de l'éthanal.

Il existe un rapport étroit entre le taux des produits secondaires formés et les teneurs en éthanal. C'est dans les conditions où les teneurs en éthanal libre sont les plus importantes que la fermentation donne moins d'acide succinique et qu'en conséquence, il se forme davantage d'acide acétique et de produits butanedioliques. Inversement une faible libération d'éthanal, entraînant une formation restreinte de ces derniers produits, correspond à une production élevée d'acide succinique. Trois faits établissent cette correspondance : 1° Les *Saccharomyces cerevisiae* travaillant à l'abri complet de l'air sont beaucoup moins succinogènes qu'à l'air, parce que vraisemblablement moins riches en enzyme de condensation, suivant une loi générale selon laquelle les cellules de levures sont en anaérobiose moins bien pourvues en divers enzymes (²); parallèlement le taux d'éthanal libéré est plus fort à l'abri de l'air. 2° *Saccharomycode bisporus* est une levure très succinogène, donnant 1 g d'acide succinique pour 100 g de sucre fermenté, et formant très peu d'acide acétique et de produits butanedioliques; c'est aussi la levure qui libère le moins d'éthanal. 3° Enfin l'addition au milieu nutritif d'un activeur provenant du traitement du mycélium d'*Aspergillus niger* (³) qui favorise la condensation succinique, abaisse le taux d'éthanal et des autres produits secondaires. Par contre, les activeurs qui ne modifient pas les proportions de ces produits, comme l'aneurine, les sels ammoniacaux, ne modifient pas non plus l'évolution de l'éthanal.

En conclusion, la considération des quantités d'éthanal libérées par la fermentation glycéropyruvique et son évolution au cours de la fermentation alcoolique permettent d'approfondir le mécanisme de la formation des produits secondaires. Elles confirment une fois de plus la valeur de notre hypothèse de travail.

A côté d'autres arguments, elles permettent de penser que la condensation de l'acide succinique se fait au stade de l'éthanal ou d'un précurseur de l'éthanal, et non au stade acétique.

(²) P. P. Sloninski, *IIe Congrès International de Biochimie*, Paris, 1952.

(³) J. Ribéreau-Gayon, E. Peynaud et M. Lafon, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 757.

MICROBIOLOGIE. — *Sur les propriétés physiologiques des leucocytes du Cobaye nouveau-né.* Note de M. **Albert Delaunay** et Mme **Jacqueline Lebrun**, transmise par M. Gaston Ramon.

Les polynucléaires de cobayes nouveau-nés ont un pouvoir phagocytaire et une sensibilité chimiotactique moins marqués que les polynucléaires provenant d'animaux adultes.

Il arrive souvent que les sujets nouveau-nés offrent aux infections microbiennes une sensibilité plus grande ou moins grande que celle des sujets jeunes ou adultes de la même espèce (1). En cas de sensibilité moindre on admet, en général, que les nouveau-nés se trouvent protégés par les anticorps opsonisants que leur ont transmis leurs mères, la disparition ultérieure de cette immunité naturelle allant le plus souvent de pair avec un accroissement de la sensibilité. Mais quelle explication fournir quand on se trouve d'emblée en présence d'une sensibilité plus grande? A cette question, aucune réponse satisfaisante n'a encore été donnée. S'agirait-il en particulier d'une défense phagocytaire moins satisfaisante? Nous avons cherché à préciser ce point, cela dans le cadre général de nos études sur le terrain (2).

Les recherches rapportées dans cette Note concernent exclusivement les leucocytes polynucléaires de cobayes nouveau-nés, mâles ou femelles, âgés de 1, 2 et 3 jours.

Mode d'obtention des cellules. — A trois heures d'intervalle, sont injectés dans la cavité péritonéale des animaux 3 et 2 ml d'un bouillon peptoné stérile (celui qu'on emploie couramment dans tous les laboratoires de Bactériologie). De telles injections ne manquent jamais de provoquer localement, *chez le Cobaye adulte*, une réaction inflammatoire du type exsudatif riche en polynucléaires. Il en est de même chez *le Cobaye nouveau-né;* néanmoins, comparativement, les exsudats obtenus chez celui-ci sont environ deux fois moins riches en cellules et ils sont beaucoup plus souvent hémorragiques. Deux grands types d'expériences ont été faits.

1. *Expériences* in vivo. — Deux heures après la dernière injection intrapéritonéale de bouillon, c'est-à-dire à un moment où le péritoine contient déjà un grand nombre de polynucléaires, nous avons injecté dans cette cavité une suspension en eau physiologique de staphylocoques tués par la chaleur; de la sorte nous mettions, au contact même des cellules, des corps aisément phagocytables. Quarante minutes plus tard, les animaux étaient sacrifiés par section des carotides et leur sang était recueilli. Puis, la paroi abdominale une fois incisée, le liquide d'exsudat était prélevé. Une courte centrifugation permettait alors d'obtenir un culot cellulaire. Celui-ci était étalé sur lame et coloré. Finalement, nous faisions un calcul de l'index opsonique. Moyenne des chiffres obtenus (établie d'après le pourcentage de cellules qui avaient phagocyté) : de 27 à 60 %. C'est là

(1) *Presse Méd.*, n° 23, 1953, p. 499 et n° 30, 1953, p. 630.

(2) *Presse Méd.*, n° 62, p. 1283 et n° 70, 1951, p. 1455.

un index faible, en particulier très inférieur à ceux qu'on obtient, dans les mêmes conditions expérimentales, quand on a eu recours à des cobayes adultes.

Fallait-il mettre la faiblesse de cette phagocytose sur le compte d'un déficit du milieu en anticorps naturels ou sur un état des leucocytes encore imparfait du point de vue fonctionnel ? Pour le savoir, dans une nouvelle série d'expériences, nous avons injecté les staphylocoques, non plus en suspension dans l'eau physiologique, mais dans du sérum frais de cobaye adulte. Les résultats obtenus cette fois ont été sensiblement comparables aux précédents : le sérum ajouté n'a pas augmenté nettement la phagocytose. Pareil fait, d'ailleurs, ne nous a pas étonnés quand nous avons appris, un peu plus tard, que le contenu en agglutinines antistaphylococciques était, dans le sérum de nos cobayes nouveau-nés, à peu près comparable à celui que l'on trouve, en général, dans le sérum de cobayes adultes normaux (3).

Sur la foi de ces expériences *in vivo*, nous pouvons donc conclure que le pouvoir phagocytaire des leucocytes, au moins pour le cobaye, est moins accusé chez le nouveau-né que chez l'adulte.

2. *Expériences* in vitro. — Des leucocytes inflammatoires, réunis en culot par centrifugation d'un exsudat péritonéal provoqué chez le cobaye nouveau-né, sont remis en suspension *in vitro* dans du sérum frais de cobaye adulte. A cette préparation sont ajoutés, en quantité convenable, des staphylocoques tués. Temps de contact à 37° : une heure. Puis étalement et coloration des cellules sur lames. Mesure de l'index opsonique : 70 ou moins de 70 % ; donc, cette fois encore, un index plus faible que ceux obtenus dans les mêmes conditions avec des cellules de cobayes adultes.

Cependant, le pouvoir phagocytaire n'est que l'une des deux propriétés fondamentales des polynucléaires. La seconde est caractérisée par leur pouvoir de se déplacer, mieux même de se déplacer dans un sens défini (chimiotactisme). Très nette chez les cellules qui proviennent d'animaux âgés, appartient-elle également aux leucocytes prélevés chez les nouveau-nés ?

Une goutte d'exsudat péritonéal prélevé chez des cobayes nouveau-nés a été déposée sur une lame à la surface de laquelle se trouvaient fixés par dessiccation des grains d'amidon de pomme de terre (4). Cette goutte a été recouverte d'une lamelle et examinée à 37° pendant une heure. Les cellules ont gardé leur bon état mais elles ne se sont pas dirigées comme font les polynucléaires d'animaux adultes vers les grains d'amidon. A cela, deux explications possibles. Ou bien manquait dans le plasma un facteur nécessaire à la mise en jeu du tactisme : par exemple le complément (4). Effectivement, les plasmas de nos nouveau-nés n'avaient qu'un pouvoir complémentaire extrêmement faible. Cependant, le tactisme manifesté par les cellules de cobayes nouveau-nés reprises par du sérum de cobaye frais, donc riche en complément, tout en devenant positif (déplacement vers les grains d'amidon), demeure comparativement beaucoup plus faible que celui des leucocytes fournis par des animaux adultes. La seconde explication contient donc, elle aussi, une part de vérité : de même qu'ils phagocytent moins bien, les cellules d'animaux nouveau-nés ont une sensibilité chimiotactique encore imparfaite.

La séance est levée à 16 h 10 m.

L. B.

---

(3) Ces dosages ont été effectués par M. Pillet.

(4) *Rev. Immunol.*, **10**, 1946, p. 33.

ERRATA.

(*Comptes rendus* du 20 avril 1953.)

Note présentée le 13 avril 1953, de MM. *Jean Roche, Raymond Michel* et *Jamshed Tata,* Sur l'excrétion biliaire de la glycuroconjugaison de la 3-5-3'-triiodothyronine :

Page 1614, titre de la Note, 1re ligne *au lieu de* de la glycuroconjugaison, *lire* et la glycuroconjugaison.

(*Comptes rendus* du 15 juin 1953.)

Note présentée le même jour, de MM. *Tsai-Chü* et *Max Morand,* Analyse spectrale des répartitions de l'intensité angulaire et de la dissymétrie Est-Ouest de la composante nucléaire du rayonnement cosmique faite au moyen d'une émulsion sensible :

Page 2313, 4e ligne du tableau II, *au lieu de* $+ 0{,}05 \pm 0{,}035$, *lire* $+ 0{,}051 \pm 0{,}035$.
» » 3e ligne du tableau III, *au lieu de* 33, *lire* 31.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

OUVRAGES REÇUS PENDANT LES SÉANCES D'AOÛT 1953.

Science and Fruit, by THOMAS WALLACE and R. W. MARSCH. Long Ashton, Research Station, 1903-1953. University of Bristol, 1953; 1 vol. 25,5 cm.

The Story of Mond Nickel. Written for THE MOND NICKEL COMPANY'S JUBILEE, by A. C. STURNEY. Plaistow, The Curwen Press, 1951; 1 vol. 24,5 cm.

Union géodésique et géophysique internationale. N° 3, juillet 1953; *Bulletin d'information de l'U. G. G.* I., publié par G. LACLAVÈRE; 1 vol. 24 cm.

Notes en rapport avec l'hydrogéologie des roches calcareuses, par IVAN DE RADZITZKY D'OSTROWICK. Extrait du *Bulletin de la Société royale d'études géologiques et archéologiques « Les chercheurs de la Wallonie »*, t. 15, Dinant, L. Bourdeaux-Capelle, 1953; 1 vol. 22,5 cm.

Le vie dell' infinito. Saggio di analisi elementare. Parte I. *Lo spazio piano*, par GIUSEPPE POLACCO. Roma, S. Barbara, di Ugo Pinnaro, 1953; 1 vol. 25 cm.

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 5 OCTOBRE 1953.

PRÉSIDENCE DE M. AUGUSTE CHEVALIER.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. le **PRÉSIDENT** annonce à l'Académie le décès de M. **EDWIN HUBBLE**, Correspondant pour la Section d'Astronomie, survenu à San Marino (Californie), le 28 septembre 1953.

Notice sur EDWIN HUBBLE (1889-1953), *Correspondant pour la Section d'Astronomie*, par M. **ERNEST ESCLANGON**.

L'Astronomie et la Science viennent d'éprouver une très grande perte par la mort de **EDWIN POWELL HUBBLE**, survenue le 28 septembre 1953, à San-Marino en Californie. Il avait été élu Correspondant de l'Académie, dans la Section d'Astronomie, le 4 juillet 1949. Hubble était né le 20 novembre 1889.

Depuis 40 ans, l'Astronomie a été l'objet d'une véritable révolution. Les découvertes qui s'y sont succédées en ont entièrement transformé les connaissances et les conceptions. Hubble y a occupé une place de premier plan.

Ses premiers travaux datent de 1916 sur les mouvements propres des étoiles faibles et l'étude des nébuleuses galactiques. Mais, c'est surtout à partir de 1922 qu'il publie des travaux de toute première importance, travaux aujourd'hui classiques et qui, sur bien des points, ont bouleversé nos conceptions astronomiques.

Il a approfondi la notion des Univers-îles, représentées par les nébuleuses spirales, idée entrevue autrefois par Herschell, mais qui devait rester à l'état d'hypothèse tant qu'on n'aurait pas montré que ces astres sont, non pas des nébuleuses diffuses, mais composées d'étoiles, à l'image de notre Voie Lactée. Hubble a poursuivi avec persévérance cette résolution en étoiles, qu'il a obtenue pour les nébuleuses proches et dont il a étudié, dans le détail, la composition stellaire.

Il a montré que, tout comme dans notre Voie Lactée, existent, dans ces nébuleuses, des étoiles variables du type cepheïdes, ce qui permet d'en calculer la distance. Ainsi a pu être révélé l'immense éloignement de ces astres; la spirale la plus proche, celle d'Andromède, se situant à 800 000 années-lumière, les plus éloignées, actuellement observées, à près d'un demi-milliard d'années-lumière. On peut comparer avec la plus grande dimension de notre galaxie, qui ne dépasse pas 100 000 années-lumière.

Mais il est une découverte, réalisée par Hubble, d'une importance capitale et qui marque certainement une étape fondamentale dans les progrès de l'Astronomie. Il a montré que les spectres des spirales, ou plus généralement des nébuleuses extra-galactiques, sont déviés vers le rouge, d'autant plus qu'elles sont plus éloignées. Si l'on interprète ce phénomène comme un effet de vitesse radiale, selon le principe de Doppler-Fizeau, on peut conclure, et l'on a conclu, que ces astres s'éloignent de nous avec une vitesse d'autant plus grande qu'ils sont plus éloignés : 60 000 km à la seconde pour les spirales les plus lointaines actuellement observées.

Il y a là une découverte exceptionnelle, dont, peut-être, on n'a pas encore mesuré exactement la portée. Ou bien le principe de Doppler-Fizeau n'est pas ici applicable, et alors le phénomène reste énigmatique; ou bien on doit réellement l'interpréter comme une vitesse de fuite; on ne peut l'expliquer, dans ce cas, que par cette fameuse expansion de l'Univers, qui alimente si diversement les discussions des astronomes. Il y a là, certes, un tournant décisif en ce qui concerne notre connaissance de l'Univers, tournant dans lequel l'Astronomie moderne se trouve actuellement engagée, mais qu'elle n'a pas encore franchi.

On voit, par là-même, quelle importance considérable s'attache aux travaux de Hubble, secondé qu'il était en cela, par son actif collaborateur Humason; cette importance mesure l'étendue de la perte que vient d'éprouver l'Astronomie.

M. Maurice Caullery s'exprime en ces termes :

J'ai l'honneur de rendre compte à l'Académie du XIVe Congrès international de Zoologie où elle m'avait chargé de la représenter avec nos confrères Fage et Grassé.

Ce Congrès qui réunissait un grand nombre de participants s'est déroulé dans une grande cordialité et avec une haute tenue scientifique. J'exprimerai seulement le regret que, dans les documents de l'organisation, la langue française ait été un peu trop sacrifiée à l'anglais. Mais la participation française a été nombreuse et les contributions dans les communications très brillantes et nous ne pouvons que nous féliciter de l'accueil que nous ont fait tous nos Collègues danois.

Le prochain Congrès aura lieu à Londres en 1958 où, à son occasion, sera commémoré le centième anniversaire des communications faites simultanément à la « Linnean Society » par Ch. Darwin et Alf. R. Wallace qui sont à la base de l'essor des recherches et publications relatives à l'Évolution.

M. **Louis Fage**, délégué à la réunion de la XI[e] Assemblée générale de l'Union internationale des Sciences biologiques, met brièvement l'Académie au courant des principales décisions prises au cours de cette réunion, tenue à Nice du 19 au 22 août dernier, et qui coïncidait avec le 30[e] anniversaire de la création de cet Organisme.

Par suite des grèves des chemins de fer et des services postaux qui sévissaient à ce moment, la tâche du Comité français des Sciences biologiques qui, au nom du Gouvernement et de l'Académie des Sciences, avait la charge d'accueillir les participants à cette manifestation s'est trouvée singulièrement compliquée. Malgré ces difficultés, qui empêchèrent certains délégués de venir jusqu'à Nice, quinze nations étaient représentées (Allemagne, Autriche, Belgique, Brésil, Danemark, États-Unis, France, Grande-Bretagne, Israël, Italie, Japon, Pays-Bas, Suède, Suisse, Yougoslavie) ; la délégation française comprenait à elle seule quinze personnes.

L'exposé des rapports d'activité, tant de l'Union que de ses neuf Sections, de ses Commissions et Commissions mixtes, des Établissements qu'elle subventionne, suscitèrent des échanges de vue fort utiles pour l'orientation à donner aux travaux futurs.

Grâce aux efforts de l'Union et à la diligence de son secrétaire général en exercice M. P. Vayssière, un calendrier des grands Congrès internationaux de Biologie a pu être établi afin d'en permettre une meilleure répartition dans le temps. C'est ainsi qu'à l'avenir on ne comptera plus que deux ou trois Congrès annuels, au lieu des six Congrès réunis cette année.

Un certain nombre de vœux ont été adoptés, notamment ceux relatifs à la collaboration étroite des divers services nationaux pour l'échange du matériel biologique (animaux, plantes, préparations microscopiques, cultures, etc.) ; au développement sur le plan international des recherches sur la lutte biologique contre les ennemis des végétaux ; au développement, dans les mêmes conditions, des études sur les zones arides ; au maintien, au sein du Conseil international des Unions scientifiques, de l'Union de l'Histoire des Sciences d'une part, et d'autre part, d'une seule Union des Sciences biologiques.

Un après-midi fut consacré à la visite de la Station zoologique de Villefranche-sur-Mer, des laboratoires d'Océanographie du Musée de Monaco et enfin de l'Insectarium que l'Union a installé à Menton, avec le concours de la Municipalité de cette ville, et où se poursuit l'élevage de souches d'insectes utiles pour la lutte contre les parasites des cultures.

Dans sa dernière séance, l'Union a renouvelé son bureau. Aucun des membres sortants n'étant candidat, ont été élus : Président, le Professeur S. Hörstadius, de Suède; Vice-Président, le Professeur R. E. Cleland, des États-Unis d'Amérique; Secrétaire général, le Professeur G. Montalenti, d'Italie; Secrétaire, le Professeur Ulrich, de France; Trésorier, le Professeur C. Linder, de Suisse.

M. **Louis Fage** offre à l'Académie, deux volumes édités par l'Union internationale des Sciences biologiques, l'*Index des Zoologistes*, et *l'Index des Généticiens*. Ces Index contiennent par liste alphabétique et par pays les noms et adresses des zoologistes et des généticiens du monde entier. Le premier, qui contient en outre une liste par spécialité, a été rédigé par M. Marc André, sous-directeur au Muséum et le second par M. G. Bonnier, professeur à l'Institut de génétique de Stockholm. Quel que soit le soin apporté à la rédaction de parcils documents, il est certain que des erreurs ou des omissions ont été commises ; il appartient à tous les intéressés de les faire connaître au Secrétariat de l'Union en vue d'une prochaine édition.

MÉDECINE. — *Modification de l'indice chronologique vestibulaire de la thiamine et de ses constituants pyrimidique et thiazolique sous l'influence de l'air.* Note (*) de MM. **Georges Mouriquand, Raymond Charonnat, Paul Lechat**, Mme **Violette Edel**, M. **Jean Chareton** et Mlle **Renée Chighizola**.

Dans une Note précédente ([1]), nous avons montré que deux fractions dans l'intérieur d'une même molécule, celle de la thiamine, opposent leur action sur l'indice chronologique vestibulaire (Lapicque) ou chronaxie vestibulaire [(C. V.); G. Bourguignon], la fraction pyrimidique étant élévatrice, la fraction thiazolique étant abaissante de cette chronaxie.

Des recherches antérieures ([2]) nous avaient montré que sous l'influence d'une action plus ou moins prolongée de l'air (de 24 h à 2 mois et plus) la forte action élévatrice de la chronaxie vestibulaire de la thiamine (doses 25 à 100 mg) se transformait en action abaissante.

Il était intéressant de savoir dans quel sens agirait cette même action de l'air sur les fractions pyrimidique et thiazolique. (Action par voie orale, l'injection entraînant un choc toujours abaisseur par lui-même de la chronaxie vestibulaire et ne permettant pas d'apprécier dans les premiers quarts d'heure, le sens d'une action élévatrice ou abaissante). Il y a eu également transformation du sens de ces deux produits sur la chronaxie vestibulaire.

(*) Séance du 28 septembre 1953.

([1]) G. Mouriquand, V. Edel, R. Chighizola, R. Charonnat, P. Lechat et J. Chareton, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1396.

([2]) G. Mouriquand, V. Edel et R. Chighizola, *C. R. Soc. Biol.*, 154, 1950, nos 7, 8, p. 548.

En ce qui concerne la fraction pyrimidique (solution à 2,8 % pH 6,5) non exposée à l'air, de multiples essais nous ont constamment montré, par voie orale, son action élévatrice, la chronaxie vestibulaire passant par exemple de 15 σ à 24 σ en 40 mn.

Cette même fraction après action de l'air s'est montrée neutre et même légèrement abaissante, faisant par exemple tomber la chronaxie vestibulaire de 15 σ à 10 σ en 20 mn.

En ce qui concerne la fraction thiazolique (solution à 2 % pH 6,5) nous rappelons que non exposée à l'air elle fait tomber la chronaxie vestibulaire par échelons successifs, par exemple de 12 σ à 0,25 en 45 mn.

Par action de l'air, on neutralise ce pouvoir abaissant qui disparaît entièrement : par exemple une chronaxie vestibulaire de 13 σ au départ, reste à ce même nombre au bout de 60 mn.

Comme nous l'avons par ailleurs indiqué ([3]) ce changement d'orientation de l'action sur la chronaxie vestibulaire par contact de l'air s'observe pour toute une série de vitamines du groupe B (en particulier pour un complexe vitaminique B contenant B_1, B_2, B_6, nicotinamide et pantothénate de calcium), dont l'exposition à l'air écarte l'action élévatrice.

L'action « abaissante » de la nicotinamide se trouve aussi neutralisée.

Nous avons précédemment comparé l'action de la nicotinamide et de l'hydrazide de l'acide isonicotinique (n'ayant pas subi le contact de l'air) sur la chronaxie vestibulaire ([4]). L'une et l'autre substances sont douées d'un pouvoir fortement abaissant qu'écarte l'exposition à l'air (la chronaxie vestibulaire n'est alors modifiée ni dans le sens élévation ni dans le sens abaissement).

En résumé, après contact avec l'air la thiamine modifie profondément son action sur l'indice chronologique vestibulaire (I.C.V. ou C.V.) neutralisant son pouvoir élévateur ou même l'abaissant.

Il y a également une modification de l'action de ses fractions pyrimidique et thiazolique sur la C.V., écartant le pouvoir élévateur de la première et abaisseur de la seconde.

Des phénomènes de même ordre sont observés avec les autres vitamines du groupe B et substances chimiquement apparentées.

M. **Gaston Julia** fait hommage à l'Académie de deux Ouvrages parus dans des Collections qu'il dirige, et dont il a écrit les *Préfaces* : 1° *Leçons sur la théorie des treillis des structures algébriques ordonnées et des treillis géométriques*,

---

([3]) G. Mouriquand, V. Edel et R. Chighizola, *C. R. Soc. Biol.*, **143**, 1949, n°s 15, 16, p. 1096.

([4]) G. Mouriquand, V. Edel et R. Chighizola, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 172.

par Mme Marie-Louise Dubreil-Jacotin, MM. Léonce Lesieur et Robert Croisot. 2° *Traité de théorie des fonctions*. Tome I. *Principes, méthodes générales*. Fascicule I, par M. Henri Milloux avec la collaboration de M. Charles Pisot.

M. **Maurice Caullery** fait hommage à l'Académie de la traduction en langue japonaise, parue dans la Collection « *Que sais-je ?* », de son Ouvrage intitulé : *Génétique et Hérédité*.

M. **Roger Heim** présente à l'Académie deux volumes émanant du Laboratoire de Cryptogamie du Muséum national d'histoire naturelle, qu'il dirige : *Catalogues des collections vivantes, herbiers et documents*. IV. *L'Algothèque, Premier supplément*. V. *La Mycothèque, Deuxième supplément : Macromycètes (Basidiomycètes)*.

M. **Émile Roubaud** fait hommage à l'Académie d'un Ouvrage de M. P. Grenier intitulé : *Simuliidæ de France et d'Afrique du Nord (Systématique, Biologie, Importance médicale)*, dont il a écrit la *Préface*, et qui constitue le tome XXIX de l'*Encyclopédie entomologique*.

M. **Aimé Coutagne** adresse en hommage à l'Académie une collection de tirages à part de ses travaux d'Hydrologie.

L'Ouvrage suivant est présenté par M. **Émile Roubaud** :

Encyclopédie biologique. XLIII. *Parasites animaux de la Morue atlanto-arctique*, Gadus callarias L. (= Morhua L.), par Robert Ph. Dollfus.

DÉSIGNATIONS.

M. **Albert Caquot** est désigné à nouveau pour faire partie du Conseil de perfectionnement de l'École polytechnique pendant les trois prochaines années scolaires.

MM. **Maurice Javillier** et **Léon Binet** sont désignés pour représenter l'Académie à la Cérémonie qui aura lieu le 17 octobre 1953 aux Invalides, à Paris, à l'occasion de l'inauguration d'une plaque commémorative à la porte de l'ancien Laboratoire de **Parmentier**.

CORRESPONDANCE.

L'Académie est invitée à se faire représenter au **Congrès de la Protection des végétaux et de leurs produits sous les climats chauds**, qui se tiendra à Marseille, du 22 au 24 septembre 1954.

THÉORIE DES ENSEMBLES. — *Sur les continus linéaires.* Note (*) de M. **Isaac Kapuano**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

Cette Note complète une Note précédente ([1]) et la rectifie en un point. On appelle *linéaire* un continu unidimensionnel limite de chaînes emboîtées ([2]). Nous montrons : Soit $\mathfrak{K}$ un continu linéaire dans un R^n ou un continu linéaire fermé (définition 2) plan : $\mathfrak{K}$ n'est pas homogène. [Dès lors pour résoudre complètement le problème de Knaster-Kuratowski ([1]), il reste à examiner le cas des arbres plans.]

Dans tout ce qui suit on pose $I = \{1, 2, \ldots, n, \ldots\}$ et $I_n = \{1, 2, \ldots, n\}$.

Définition 1. — Soit $\mathfrak{K}$ un continu linéaire situé dans un R^n et limite de chaînes emboîtées Γ_n. Désignons par Σ^i_n le maillon générique de Γ_n et par Γ^{ij}_n la sous-chaîne de Γ_n admettant Σ^i_n et Σ^j_n pour éléments extrêmes. Soit n_i une suite d'entiers naturels tendant vers l'infini avec $i \in I$ et supposons ce qui suit :

1° Chaque élément de $\Gamma_{n_{i+1}}$ est contenu dans un élément de Γ_{n_i}.

2° Pour tout $i \in I$, il existe deux maillons non adjacents $\Sigma^{k}_{n_i}$, $\Sigma^{l}_{n_i} \in \Gamma_{n_i}$ tels que $\Gamma_{n_{i+1}}$ contienne une sous-chaîne $\Gamma^{k_{i+1}m_{i+1}}_{n_{i+1}}$ dont chaque élément est dans un élément de $\Gamma^{k_i l_i}_{n_i}$ et qu'on ait

$$\Gamma^{k_{i+1}m_{i+1}}_{n_{i+1}} = \Gamma^{k_{i+1}l_{i+1}}_{n_{i+1}} \cup \Gamma^{l_{i+1}m_{i+1}} \quad \text{avec} \quad \Sigma^{k_{i+1}}_{n_{i+1}} \cup \Sigma^{m_{i+1}}_{n_{i+1}} \subset \Sigma^{k_i}_{n_i} \quad \text{et} \quad \Sigma^{l_{i+1}}_{n_{i+1}} \subset \Sigma^{l_i}_{n_i}.$$

Cela étant le point $L = \lim_{i=\infty} \Sigma^{l_i}_{n_i}$ est appelé *point de rebroussement de* $\mathfrak{K}$ (relativement à $\Sigma^{l_i}_{n_i}$). Un point qui est pour $\mathfrak{K}$ ou bien un point de rebroussement ou bien une extrémité ([3]) est appelé *sommet de* $\mathfrak{K}$.

A. *La condition nécessaire et suffisante pour que* $L \in \mathfrak{K}$ *soit un sommet de* $\mathfrak{K}$ *est qu'il existe dans tout voisinage* V_L *contenant* L *un voisinage* v_L *contenant également* L *et ayant la propriété suivante : Le continu le plus grand* $\mathfrak{K}_L \subset \bar{v}_L \cap \mathfrak{K}$ *contenant* L *n'a qu'un seul point sur la frontière de* v_L.

La condition est *nécessaire* :

Supposons que L soit un sommet et soient $\Sigma^{k_1}_{n_1}$ et $\Sigma^{l_1}_{n_1}$ deux maillons non

---

(*) Séance du 14 septembre 1953.

([1]) *Comptes rendus*, **236**, 1953, p. 2468.

([2]) *Loc. cit.*, définition **1**. On suppose cette définition généralisée à un R^n.

([3]) *Loc. cit.*, définition **2**.

adjacents de Γ_{n_i} tels que $L \in \Sigma_{n_i}^{l_i}$ soit point de rebroussement relatif à $\Sigma_{n_i}^{k_i}$, les notations ayant même signification que dans la définition 1. Soit v_L un voisinage contenant L et tel que $v_L \cap \Sigma_{n_i}^{k_i} = \emptyset$. Il existe pour tout Γ_{n_i} une sous-chaîne $\Gamma_{n_i}^{r,s}$, dont un élément contient L, dont les éléments extrêmes $\Sigma_{n_i}^{r}$ et $\Sigma_{n_i}^{s}$ coupent $\bar{v}_L - v_L$ alors que les éléments intermédiaires sont dans v_L. Nous pouvons modifier v_L en v'_{Li} en laissant invariants les points des éléments de $\Gamma_{n_i}^{r,s}$ en sorte que $\Sigma_{n_i}^{r}$ et $\Sigma_{n_i}^{s}$ soient les seuls éléments de Γ_{n_i} coupant $\bar{v}'_{Li} - v'_{Li}$. Or en vertu même de la définition du point de rebroussement la distance de $\Sigma_{n_i}^{r}$ à $\Sigma_{n_i}^{s}$ doit tendre vers zéro avec $1/n_i$. La condition est *suffisante* :

Elle implique en effet dans tout voisinage V_L contenant L l'existence d'un voisinage v_L pour lequel la distance de $\Sigma_{n_i}^{r}$ à $\Sigma_{n_i}^{s}$ définis comme ci-dessus tende vers zéro avec $1/n_i$. La propriété de définition pour le point de rebroussement s'en suit.

B. *Les sommets de* $\mathfrak{K}$ *forment un ensemble-*F_σ *totalement discontinu.*

Adoptons les notations de la définition 1. Soit $\mathcal{D}_{n_i}^{l_i}$ la réunion de tous les $\Sigma_{n_{i+1}}^{l_{i+1},\lambda}$ tels que $\Sigma_{n_{i+1}}^{l_{i+1}}$ de $\Gamma_{n_{i+1}}$ qui sont dans $\Sigma_{n_i}^{l_i}$. $\mathcal{D}_{n_i}^{l_i}$ est réunion d'un nombre fini de domaines connexes deux à deux à distance positive. Les points de rebroussement situés dans $\Sigma_{n_i}^{l_i}$ et relatifs à $\Sigma_{n_i}^{k_i}$ forment donc un ensemble fermé. En envisageant tous les couples d'éléments de toutes les chaînes Γ_n on aboutit bien à un ensemble-F_σ totalement discontinu. (Un ensemble non dense fermé sur $\mathfrak{K}$ est considéré comme un cas particulier d'un tel ensemble-F_σ.)

C. *Soit* $L \in \mathfrak{K}$ *un point qui n'est pas sommet de* $\mathfrak{K}$. *Il existe alors deux sous-continus* $\mathfrak{K}_1$ *et* $\mathfrak{K}_2$ *de* $\mathfrak{K}$ *dont aucun ne contient l'autre et tels que* $\mathfrak{K}_1 \cap \mathfrak{K}_2 \supset \{L\}$.

En effet il existe en tout cas un continu $\mathfrak{K}_L \subset \mathfrak{K}$ ayant pour extrémité le point L. Soit V_L un voisinage contenant L. En vertu de A, il existe dans V_L un voisinage v_L contenant également L et tel que le continu le plus grand $\mathfrak{K}'_L \subset \mathfrak{K} \cap \bar{v}_L$ qui contient L ne coupe $\bar{v}_L - v_L$ qu'en un seul point. Comme par ailleurs L n'est pas point de rebroussement par rapport à $\mathfrak{K}$, le plus grand continu $\mathfrak{K}''_L \subset \mathfrak{K} \cap \bar{v}_L$ qui contient L a, en vertu de A, au moins deux extrémités sur $\bar{v}_L - v_L$. Dès lors, en posant $\mathfrak{K}''_L = \mathfrak{K}_1$ et $\mathfrak{K}''_L = \mathfrak{K}_2$ on satisfait à l'énoncé.

Remarque. — On ne saurait toutefois dans la proposition C avoir $\mathfrak{K}_1 \cap \mathfrak{K}_2 = \{L\}$ au lieu de $\mathfrak{K}_1 \cap \mathfrak{K}_2 \supset \{L\}$. Ainsi soit $\mathfrak{K}$ un continu linéaire dont tout sous-continu est indécomposable. Si l'on avait $\mathfrak{K}_1 \cap \mathfrak{K}_2 = \{L\}$ alors $\mathfrak{K}_1 \cup \mathfrak{K}_2$ serait un sous-continu décomposable de $\mathfrak{K}$ [4].

D. *Soit* $L \in \mathfrak{K}$ *un sommet de* $\mathfrak{K}$. *Il existe un voisinage* v_L *contenant* L, *tel que si* $\mathfrak{K}_1$, $\mathfrak{K}_2 \subset \mathfrak{K}$ *sont deux continus dans* v_L *contenant* L, *l'un d'entre eux contient l'autre.*

En effet d'après A, il existe un voisinage v_L contenant L et tel que $L \in \mathcal{K}_i$ soit extrémité de tout continu $\mathfrak{K}_i \subset v_L \cap \mathfrak{K}$.

([4]) L'énoncé C *rectifie* donc l'énoncé du II dans *loc. cit.*

E. *Un continu linéaire homogène situé dans un* R^n *ne saurait avoir de sommet.*

Soit en effet $\mathfrak{K}$ un continu linéaire homogène et supposons qu'il ait un sommet. Le point L possède la propriété énoncée dans D. Par ailleurs et puisque, en vertu de B, les sommets forment un ensemble totalement discontinu sur $\mathfrak{K}$, il existe sur $\mathfrak{K}$ un point M qui n'est pas un sommet. M possède la propriété énoncée dans C. Les propriétés C et D ne sont pas topologiquement équivalentes.

F. *Un continu linéaire situé dans un* R^n *ne saurait être homogène.*

Soit en effet $\mathfrak{K}$ un tel continu. S'il est homogène il ne saurait contenir de sommet. Mais dès lors il est localement connexe. $\mathfrak{K}$ est donc un arc simple (5).

Définition 2. — On appelle *chaîne fermée* une collection Γ de domaines ouverts Σ^i (avec $i \in 1$), simplement connexes, situés dans un R^n et tels que la condition nécessaire et suffisante pour que avec $i, j \in I_n$ et $i < j$, Σ^i et Σ^j se coupent est qu'on ait ou bien $j = i \pm 1$ ou bien $i = 1$ et $j = n$. On appelle *linéaire fermé* un continu unidimensionnel limite de chaînes fermées emboîtées.

G. *Si un continu plan linéaire fermé* $\mathfrak{K}$ *est homogène alors* $\mathfrak{K}$ *est une courbe de Jordan.*

On peut en effet définir pour un continu linéaire fermé des sommets de façon analogue à la définition 1.

ALGÈBRE. — *Compléments à ma Note précédente « Sur la non-existence des extensions d'une certaine forme »*. Note de M. **Marc Krasner**, présentée par M. Paul Montel.

1. La démonstration contenue dans ma Note précédente (1) a besoin d'un complément concernant la partie 5 où l'on conclut de $\lambda_q \alpha \to \lambda \alpha$ dans $K_{\bar{k}} = K_w$ à $d_w(\varphi(\lambda_q \alpha; \lambda_q \alpha), \varphi(\lambda \alpha; \lambda_q \alpha)) \to 0$. Cette conclusion n'est légitime que si l'on démontre que les coefficients de $\varphi(x; \lambda_q \alpha)$ sont uniformément bornés par rapport à q. Voici la démonstration de cette proposition :

Soient $\beta = \lambda_q \alpha$ et $r = \text{Max} |\alpha|_i < 1$, où $|\ldots|_i$ parcourt toutes les valuations prolongeant $|\ldots|$ dans K. On a, pour toute $|\ldots|_i$ et indépendamment de q, $|\beta|_i = |\alpha|_i \leq r < 1$. $f(x) = \Sigma \alpha_n x^n$ étant un polynome dans un corps valué h (dont la valuation sera notée $|\ldots|$), je rappelle que son *polygone de Newton* est l'enveloppe inférieure convexe, dans un plan cartésien $O\xi\eta$, de l'ensemble des « points représentatifs » $P_n = (\xi = n, \ \eta = -\text{Log}|a_n|)$ des termes non

(5) S. Mazurkiewicz, *Fuadamenta Mathematica*, 5, 1924, p. 137-146.

(1) *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 370. Je conserve les notations de cette Note à laquelle il y lieu d'apporter les rectification suivantes : [dans la partie 4, l'égalité $|\alpha\xi\| = \text{Max}|(\alpha\xi)_i$ doit se lire $\|\alpha\xi\| = \text{Max}|(\alpha\xi)_i|_i$ et dans sa partie 5, il faut remplacer, partout $\varphi(x; \lambda_q)$, $\varphi(\lambda_q\alpha; \lambda_q)$, $\varphi(\lambda\alpha; \lambda_q)$ et $\psi(x; \lambda_q)$ par respectivement $\varphi(x; \lambda_q\alpha)$, $|\varphi(\lambda_q\alpha; \lambda_q\alpha)$, $\varphi(\lambda\alpha; \lambda_q\alpha)$ et $\psi(x; \lambda)$].

nuls $a_n x^n$ de $f(x)$. On sait que le polygone de Newton d'un produit de polynomes s'obtient comme suit à partir de ceux des facteurs : on range l'ensemble de tous les côtés des polygones de Newton de tous les facteurs dans l'ordre de leurs pentes croissantes, et on les met bout à bout, de gauche à droite, dans cet ordre. Si h est complet, les ordres $\omega(z) = -\operatorname{Log}|z|$ des zéros z de $f(x)$ dans la fermeture algébrique $\mathfrak{H}$ de h sont les opposés des coefficients angulaires des côtés du polygone de Newton de $f(x)$, le nombre des zéros de $f(x)$ d'ordre $-v$ étant égal à la longueur de la $O\xi$-projection du côté de ce polygone de pente v. Si, en plus, $f(x)$ est irréductible, son polygone de Newton est un segment de droite.

Ceci étant, posons $f(x) = f_\beta(x) = x^{n(\beta)} + a(x) + \varphi(x;\ \beta)$ et $h = \bar{k}$. Soient $g(x)$, $g_i(x)$ les polynomes minimaux de β dans K/k et dans $K_i/\bar{k}$, et soit $f_\beta(x) = g(x) g^*(x)$. Par hypothèse (¹), le degré de $g(x)$ est $> m$, et, puisque $K_{\bar{k}} = \bigoplus K_i$, on a, dans $\bar{k}$, $g(x) = \Pi_i g_i(x)$. Or, $g_i(x)$ est irréductible dans k et son zéro β_i dans K_i, composante de β dans ce corps, y a l'ordre $-\operatorname{Log}|\beta_i|_i = -\operatorname{Log}|\beta|_i \geqq -\operatorname{Log} r > 0$. Son polygone de Newton est, donc, un segment de pente négative $\operatorname{Log}|\beta|_i \leqq \operatorname{Log} r < 0$, dont la $O\xi$-projection a sa longueur égale au degré de $g_i(x)$. Ainsi, tous les côtés du polygone de Newton de $g(x)$ ont leurs pentes $\leqq \operatorname{Log} r < 0$, et la somme des longueurs de leurs $O\xi$-projections est $> m$, et il en est de même pour le polygone de Newton Π de $f_\beta(x)$.

Or, soient Π_a le polygone de Newton de $a(x)$, T_a sa « tangente » de pente $\operatorname{Log} r$, v^* l'ordonnée du point de T_a d'abscisse m et w l'abscisse de l'intersection de T_a avec $O\xi$. Comme la pente de T_a est négative, tout point de $O\xi$, dont l'abscisse est $> w$, est au-dessus de T_a. On peut trouver un indice q_0 tel que, pour tout $q \geqq q_0$, $n(\beta)$ soit $> w$, et, par suite, le point représentatif $(n(\beta), 0)$ de $x^{n(\beta)}$ soit au-dessus de T_a. Supposons que, pour un $q \geqq q_0$, il existe un terme de $\varphi(x;\ \beta)$, dont le point représentatif soit au-dessous de T_a. Alors la tangente T de pente $\operatorname{Log} r$ à Π passe au-dessous de T_a, et, par suite, le point P de la plus grande abscisse (s'il y en a plusieurs), où T touche Π, est le point représentatif d'un des termes non-nuls de $\varphi(x;\ \beta)$. Ce polynome étant de degré $< m$, l'abscisse π de P est $< m$. Comme la réunion des $O\xi$-projections des côtés de Π de pente $< \operatorname{Log} r$ est le segment $[0, \pi]$ de $O\xi$, la somme des longueurs de ces projections est $\pi < m$, contrairement à l'hypothèse. Donc, les points représentatifs de tous les termes de $\varphi(x;\ \beta)$ sont, quand $q \geqq q_0$, sur T_a ou au-dessus de T_a, et les ordonnées de ces points sont $\geqq v^*$; ainsi, les valuations des coefficients des $\varphi(x;\ \beta)$ sont, quand $q \geqq q_0$, $\leqq r^* = \operatorname{Exp}(-v^*)$. Si ρ est le maximum des valuations de mêmes coefficients pour tous les $q < q_0$, on voit que $\operatorname{Max}(r^*, \rho)$ borne uniformément tous les coefficients de tous les $\varphi(x;\ \beta)$.

2. Théorème. — *Soit* K *une extension algébrique séparable d'un corps k, qui n'est pas une extension algébrique d'un champ de Galois. Alors, si p est un entier rationnel positif, et si tout* $\alpha \in K$ *annule un polynome* $f_\alpha(x) \in k[x]$, *qui est de la forme*

$$f_\alpha(x) = \Sigma_{j=0}^{p(\alpha)} d_j(\alpha) x^{n_j(\alpha)} + \varphi(x; \alpha),$$

où

$$0 < p(\alpha) \leqq p, \qquad m = n_0(\alpha) < n_1(\alpha) \leqq \ldots \leqq n_{p(\alpha)}(\alpha),$$

$\varphi(x; \alpha)$ *est de degré* $< m$ *et les* $d_j(\alpha)$ *appartiennent tous à un ensemble fini fixé* D *d'éléments non-nuls de* K, *on a* $(K : k) \leqq m$.

La démonstration est analogue à celle du théorème de ma Note précédente [1] : Les seules parties de cette dernière, où la forme des $f_\alpha(x)$ intervient, sont 3 et 5. Au lieu de 3, on prouve, sous les mêmes hypothèses, $n_{p(\lambda_q\alpha)}(\lambda_q\alpha) \rightarrow +\infty$; car, sinon, il y aurait une infinité de q tels que tous les $n_j(\lambda_q\alpha)$ seraient bornés. Le polynome $c(x; \lambda_q) = f_{\lambda_q\alpha}(x) - \varphi(x; \lambda_q\alpha)$ ne pouvant prendre, pour ces q, qu'un nombre fini de formes distinctes, il aurait existé une infinité de q, pour lesquels ce polynome serait un polynome fixe $c(x)$. D'où, en vertu de la partie 2, α annulerait un polynome $\in k[x]$ de degré m. Quant à la partie 5, remarquons, d'abord, que tous les raisonnements restent valables si l'on suppose $f_\alpha(x) \in \bar{k}[x]$ au lieu de $f_\alpha(x) \in k[x]$. Ceci posé, soit $p^* + 1$ le plus petit indice j tel que $n_j(\lambda_q\alpha) \rightarrow +\infty$. Alors, il existe une infinité de q tels que $\Sigma_{j=0}^{p^*} d_j(\lambda_q\alpha) x^{n_j(\lambda_q\alpha)}$ soit un polynome fixe (qui se divise exactement par x^m) et qu'on va noter $a(x)$. Dès lors, si l'on ne considère que ces q, on se trouve dans la même situation que dans la Note citée [1], sauf qu'au lieu d'un seul terme $x^{n(\alpha)}$ à coefficient borné et à exposant, qui tend vers $+\infty$, il y a un nombre borné ($\leqq p - p^*$) de tels termes. Mais, quand un tel q tend vers $+\infty$, tous ces termes tendent vers zéro dans $K_{\bar{k}}$, d'où, dans cette algèbre normée, on a $\varphi(\lambda_q\alpha; \lambda_q\alpha) \rightarrow a(\lambda_q\alpha) \rightarrow a(\lambda\alpha)$. D'autre part, la démonstration ci-dessus que les coefficients de $\varphi(x; \lambda_q\alpha)$ sont bornés, reste valable pour les q considérés, car $n_j(\lambda_q\alpha) \rightarrow \infty$ pour $j > p^*$ implique que les points représentatifs des termes correspondants sont au-dessus de T_a à partir d'un certain rang. La suite de la démonstration, qui reste valable telle quelle, implique que, pour tout $\lambda \in \Lambda$, $\lambda\alpha$ annule un polynome $f^*_{\lambda\alpha}(x) = a(x) + \psi(x; \lambda\alpha)$, où $\psi(x; \lambda\alpha)$ est un polynome $\in \bar{k}[x]$ de degré $< m$. C'est un polynome de même forme que $f_{\lambda\alpha}(x)$, mais avec p remplacé par $p^* < p$. On se ramène, donc, à la démonstration de la partie 5 avec les hypothèses de la même forme, mais pour un p plus petit. Comme pour $p = 1$, la démonstration résulte de l'hypothèse, tout est prouvé par induction.

ALGÈBRE. — *Quelques applications des déterminants rectangulaires aux produits intérieurs et extérieurs des matrices.* Note (*) de M. **Mirko Stojaković**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

Dans deux articles précédents ([1]) nous avons introduit la méthode des déterminants rectangulaires dans le procédé d'inversion des matrices. Nous montrons ici que l'application de cette méthode peut être utile aussi dans l'interprétation de certaines propriétés des produits intérieurs et extérieurs des matrices, ces produits étant, depuis l'œuvre de Grassmann, le moyen analytique principal dans les recherches dans l'algèbre des matrices.

Si A et B sont deux matrices réelles quelconques d'ordre $l_1 \times k$ et $l_2 \times k$ respectivement, posons-la

Définition 1. — *Le produit intérieur* $\langle A, B \rangle$ *de deux matrices* A *et* B *d'ordre* $l_1 \times k$ *resp.* $l_2 \times k$ *est donné par*

$$\langle A, B \rangle = \text{dét}(AB').$$

(*Si les matrices sont données sur le corps des nombres complexes, alors* AB′ *doit être remplacé par* $\overline{AB'}$).

On peut aisément vérifier qu'on aura les identités suivantes :

$$(1) \qquad \langle A, B \rangle = \langle B, A \rangle;$$

$$(2) \qquad \alpha \langle A, B \rangle = \langle \alpha A, B \rangle = \langle A, \alpha B \rangle, \qquad (\alpha \text{ scalaire});$$

mais en général pour deux matrices A_1, A_2 d'ordre $l_1 \times k$

$$(3) \qquad \langle A_1 + A_2, B \rangle \neq \langle A_1, B \rangle + \langle A_2, B \rangle;$$

dans le cas $l_1 = l_2 = 1$ (produit scalaire de deux vecteurs), on aura

$$(4) \qquad \langle A_1 + A_2, B \rangle = \langle A_1, B \rangle + \langle A_2, B \rangle.$$

Si H est une matrice orthogonale d'ordre $k \times k$, alors, pour les transformées AH et BH de A et de B par H on aura

$$(5) \qquad \langle A, B \rangle = \langle AH, BH \rangle.$$

D'après ce qui précède nous pouvons, pour une matrice quelconque poser la

Définition 2. — *La norme* N(A) *d'une matrice* A *d'ordre* $l \times k$ *est donnée par*

$$N(A) = \langle A, A \rangle.$$

Dans l'espace à trois dimensions le cosinus d'angle α de deux vecteurs définis par deux matrices-lignes A, B (ces matrices étant donc d'ordre 1×3) et le cosinus de l'angle α de deux plans déterminés par la paire de vecteurs dont les composantes font les deux lignes des matrices A, B (ces matrices étant

---

(*) Séance du 14 septembre 1953.

([1]) *Bull. Soc. Math. R. P. Serbie*, Beograd, nos 1-2, 1952; *Comptes rendus*, **236**, 1953, p. 877.

maintenant d'ordre 2×3) sont donnés par la même formule que voici

$$\cos\alpha = \frac{\langle A, B \rangle}{N^{\frac{1}{2}}(A)\, N^{\frac{1}{2}}(B)}.$$

On peut donner la même interprétation de cette formule aussi dans le cas d'espaces à k dimensions, la signification géométrique de la notion d'angle étant alors plus formelle.

En ce qui concerne les produits extérieurs des matrices posons la

DÉFINITION 3. — *Le produit extérieur des vecteurs* $\vec{a}_\nu(a_{\nu 1}, a_{\nu 2}, \ldots, a_{\nu k})$, $\nu = 1, 2, \ldots, 0, l \leqq k-1$ *dans l'espace à k dimensions noté par* $\vec{a}_1 \times \vec{a}_2 \times \ldots \times \vec{a}_l$ *est le vecteur* $\vec{b}_0(b_{01}, b_{02}, \ldots, b_{0k})$ *dont la composante* b_{0i}, $i = 1, 2, \ldots, k$ *est donnée par*

$$b_{0i} = \det A_i,$$

où

$$A_i = \begin{bmatrix} -a_{11} & -a_{12} & -a_{1,i-1} & a_{1,i+1} & \ldots & a_{1k} \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \\ -a_{l1} & -a_{l2} & -a_{l,i-1} & a_{l,i+1} & \ldots & a_{lk} \end{bmatrix}.$$

Or, on peut considérer la matrice-ligne $B = [b_{01}, b_{02}, \ldots, b_{0k}]$ comme une fonction déterminée de la matrice

$$A = \begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} & \ldots & a_{1k} \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \\ a_{l1} & a_{l2} & \ldots & a_{lk} \end{bmatrix},$$

le caractère extérieur de cette fonction étant justifié par les théorèmes qui suivent :

THÉORÈME 1. — *Si* $\vec{a}_\nu = \vec{a}'_\nu + \vec{a}''_\nu$, $\nu = 1, 2, \ldots, l$ *alors*

$$\vec{a}_1 \times \ldots \times \vec{a}_{\nu-1} \times \vec{a}_\nu \times \vec{a}_{\nu+1} \times \ldots \times \vec{a}_l = \vec{a}_1 \times \ldots \times \vec{a}_{\nu-1} \times \vec{a}'_\nu \times \vec{a}_{\nu+1} \times \ldots \vec{a}_l + \vec{a}_1 \times \ldots \times \vec{a}_{\nu-1} \times \vec{a}''_\nu \times \vec{a}_{\nu+1} \times \ldots \times \vec{a}_l.$$

THÉORÈME 2.

$$\alpha \vec{b}_0 = \vec{a}_1 \times \vec{a}_2 \times \ldots \times \alpha \vec{a}_\nu \times \ldots \times \vec{a}_l, \qquad (\nu = 1, 2, \ldots, l).$$

THÉORÈME 3. — *Si l'on permute deux des vecteurs* $\vec{a}_\nu$, $\nu = 1, 2, \ldots, l$, *les autres restant à leur place,* $\vec{b}_0$ *est changé en son opposé* $-\vec{b}_0$.

THÉORÈME 4. — *Si* $\vec{e}_i$, $i = 1, 2, \ldots, k$ *est le vecteur dont toutes les composantes sont nulles sauf la* $i^{\text{ième}}$ *qui est* 1, *alors*

$$\vec{b}_0 = \begin{vmatrix} \vec{e}_1 & \vec{e}_2 & \ldots & \vec{e}_k \\ a_{11} & a_{12} & \ldots & a_{1k} \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \\ a_{l1} & a_{l2} & \ldots & a_{lk} \end{vmatrix},$$

le déterminant à droite étant un déterminant symbolique (et qui donc, peut être développé suivant les éléments de sa première ligne d'après le théorème de Laplace).

THÉORÈME 5. — *Le produit intérieur* $\langle \vec{a}_0, \vec{b}_0 \rangle$ *des vecteurs* $\vec{a}_0, \vec{a}_1 \times \vec{a}_2 \times \ldots \times \vec{a}_l$ *est donné par*

$$\langle a_0, b_0 \rangle = \begin{vmatrix} a_{01} & a_{02} & \ldots & a_{0k} \\ a_{11} & a_{12} & \ldots & a_{1k} \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \\ a_{l1} & a_{l2} & \ldots & a_{lk} \end{vmatrix}.$$

Voilà, donc, ce qu'est un déterminant rectangulaire (y compris le déterminant carré) : c'est le produit intérieur d'un vecteur par le produit extérieur des autres (les composantes de ces vecteurs formant les lignes du déterminant).

Si les vecteurs $\vec{a}_0, \vec{a}_1, \vec{a}_2, \ldots, \vec{a}_l$ sont linéairement dépendants, ce produit est nul. Pour que la réciproque soit vraie, il suffit qu'on ait $l = k - 1$.

En partant de ces théorèmes ont peut démontrer les théorèmes analogues aux théorèmes connus classiques sur le produit vectoriel dans l'espace à trois dimensions et un certain nombre d'autres qui n'ont pas d'analogues dans cet espace.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur la croissance de certaines classes de fonctions sousharmoniques bornées sur des multiplicités données.* Note (*) de M. **Alexandre Dinghas**, présentée par M. Jacques Hadamard.

Nous dirons que la fonction réelle et uniforme $u = u(P)$ d'un point $P(x_1, \ldots, x_n)$ de R^n est une fonction de la classe (C_m) si elle remplit les conditions suivantes :

a. La fonction u est dans le voisinage de tout point de l'ensemble $E_0 = E(u \geqq 0)$ deux fois différentiable et remplit en tout point de l'ensemble $E = E(u > 0)$ l'inégalité

$$\Delta u \geqq cu \tag{1}$$

Δ désignant l'opérateur connue de Laplace et c étant une fonction continue non négative du point :

b. L'ensemble E est non vide et se compose au moins de m domaines E_1, E_2, ... ayant au plus des points frontières communs, et s'étendant à l'infini.

Dans cette Note nous traiterons la question de limiter l'ordre de u par une fonction croissante convenable de m. Ce que nous appellerons le problème de Denjoy-Carleman. Désignons par S_r la sphère $x_1^2 + \ldots + x_n^2 = r^2$, posons

$$M(r) = \max\{u(P)\} \qquad (P \in E_0 \cap S_r), \tag{2}$$

(*) Séance du 28 septembre 1953.

et introduisons la fonction monotone et décroissante de l'infini à zéro

$$\sigma(l) = \sin^{n-2} l : \int_0^l \sin^{n-2} \alpha \, d\alpha = \tau'(l):\tau(l) \qquad (0 \leqq l \leqq \pi).$$

Soit ρ l'ordre de $M(r)$, celle-ci étant définie par l'équation

$$(3) \qquad \rho = \overline{\lim_{r \to \infty}} \{ \log M(r) : \log r \}$$

et soit

$$(4) \qquad c_0 = \underline{\lim_{r \to \infty}} c(P) r^2 \qquad (P \in S_r).$$

On peut prouver que l'on a $c_0 \leqq \rho(\rho + n - 2)$, et on s'intéressera seulement au cas ou l'égalité est exclue. Alors on peut démontrer le théorème suivant :

THÉORÈME. — *La fonction u étant une fonction de la classe* (C_m) *et* l_0 *étant déterminé par l'équation*

$$(5) \qquad \sigma^2(l_0) = \rho(\rho + n - 2) - c_0$$

on aura

$$(6) \qquad m \leqq A(n):\tau(l_0)$$

$A(n)$ *dépendant seulement de u.* Comme la fonction $\tau(l_0)$ est une fonction décroissante de ρ, on peut dire qu'il existe une fonction positive croissante $D(x)$ telle que l'on ait

$$(7) \qquad \rho \geqq D(m).$$

La démonstration des inégalités (6) et (7) se fait en combinant les résultats d'une Note antérieure ([1]) avec les résultats d'une Note publiée récemment dans ces Comptes rendus donnant des limitations pour une classe d'intégrales de Dirichlet. Je reviendrai sur ces résultats avec des démonstrations détaillées dans un travail prochain.

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Sur la représentation d'une fonction plurisousharmonique à partir d'un potentiel.* Note (*) de M. **Pierre Lelong**, présentée par M. Paul Montel.

1. Une fonction $V(z) = V(z_1, \ldots, z_n)$, plurisousharmonique dans un domaine Δ y est fonction sousharmonique des variables réelles x_k, y_k, $(z_k = x_k + iy_k)$; elle peut donc être représentée par la décomposition de F. Riesz faite à partir d'un domaine fermé D contenu dans Δ :

$$(1) \qquad V(z) = H_D(z) - \int_D d\mu(a) h(a, z).$$

$h(a, z) = \left[\sum_1^n (a_i - z_i)(\bar{a}_i - \bar{z}_i) \right]^{1-n}$ est le noyau des potentiels dans l'espace

([1]) *Comptes rendus*, **232**, 1951, p. 1394.

(*) Séance du 14 septembre 1953.

$R^{2n}(x_k, y_k)$; $H_D(z)$ est une fonction harmonique des x_k, y_k dans D. La mesure de Radon positive $d\mu$ sera dite la *mesure associée à* $V(z)$. La décomposition (1) appelle toutefois les remarques suivantes. Pour $n \geq 2$ aucun des deux termes de la décomposition n'est en général une fonction plurisousharmonique dans Δ. De plus des exemples simples, tels $V = \log|P(z_1, \ldots. z_n)|$, P étant un polynome [1] non constant conduisent à établir l'énoncé :

Pour $n \geq 2$, *si* V *est plurisousharmonique dans tout l'espace* $C^n(z_k)$, *et si le potentiel* $\int d\mu(a)h(a, z)$ *de la mesure* $d\mu$ *associée à* V *converge en un point, la mesure* $d\mu$ *est identiquement nulle et* V *se réduit à la partie réelle d'une fonction entière.*

2. La forme différentielle extérieure

$$\omega(V) = \frac{i}{\pi} \sum_{k,j} \frac{\partial^2 V}{\partial z_k \partial \bar{z}_j} dz_k \wedge d\bar{z}_j \tag{2}$$

sera dite *forme associée à* V et s'interprète comme un courant [2], V étant sommable.

Soit

$$\beta_{q,n} = (-2i)^{-q+1} \sum_{(i)} dz_{i_1} \wedge d\bar{z}_{i_1} \ldots dz_{i_q} \wedge d\bar{z}_{i_q}, \qquad \text{où} \quad (i) = (i_1 < i_2 \ldots < i_q)$$

est une combinaison des n indices, la forme extérieure qui représente l'aire d'une variété analytique à q dimensions complexes. La mesure $d\mu$ peut être écrite à partir de $\omega(V)$ sous la forme

$$d\mu = s_{n-1}^{-1}\, \omega(V) \wedge \beta_{n-1,n} = \Omega(V) \tag{3}$$

$s_{n-1} = 2\pi^{n-1}/(n-2)!$ est l'aire de la sphère $\sum_1^{n-1} |z_i|^2 = 1$; $s_0 = 1$. L'intégrale

$$\mu(\varphi) = \int \varphi\, d\mu = s_{n-1}^{-1} \int \omega(V) \wedge \varphi\beta_{n-1,n},$$

définie d'abord pour les fonctions φ indéfiniment dérivables dont le support est dans Δ, s'étend aux fonctions φ continues et semi-continues. Dans le cas où $V = \log|F(z_1, \ldots, z_n)|$, F holomorphe, on a $d\mu = s_{n-1}^{-1}\, d\sigma$, $d\sigma$ étant l'aire de la variété $F = 0$ qui est alors écrite sous la forme

$$d\sigma = \omega(V) \wedge \beta_{n-1,n}.$$

3. La moyenne $\lambda(R) = \lambda(V, O, R) = s_n^{-1} \int_{|\vec{\alpha}|=1} V(R\vec{\alpha})\, ds_n(\vec{\alpha})$ de V sur la

---

(1) *Cf.* P. Lelong, *Ann. Éc. Norm. Sup.*, **67**, 1950, p. 393-419.

(2) *Cf.* G. de Rham, *Harmonic integrals, Cours de l'Institute for Adv. Studies*, Princeton, 1950.

sphère B(R) de centre l'origine, de rayon R, supposée contenue dans Δ est fonction convexe croissante de $\log R$. En reprenant une notation antérieure [1] et posant $\nu(R) = \partial\lambda/\partial \log R$, on a

$$\mu(R) = \int_{B(R)} d\mu = [2n-2]^{-1}\nu(R)R^{2n-2} \quad \text{si} \quad n \geqq 2, \quad \text{et} \quad \mu(R) = \nu(R) \quad \text{si} \quad n = 1.$$

En posant $V^+ = \sup.(V, 0)$ nous énoncerons :

Théorème 1. — *Une fonction* $V(z_1, \ldots, z_n) = V(z)$ *plurisousharmonique dans tout l'espace* C^n, *et satisfaisant à la condition*

$$\text{(A)} \qquad \lim_{R=\infty} \frac{\lambda(V^+, O, R)}{R} = 0$$

peut être représentée à partir de la mesure associée $d\mu$ *sous la forme*

$$\text{(4)} \qquad V(z) = \lim_{R=\infty}\left\{\psi_n(R) - \int_{B(R)} d\mu(a)\, h(a, z), \right\},$$

où $\psi_n = \lambda(V, O, R) + (2n-2)^{-1}(\partial\lambda/\partial \log R)$. La convergence est uniforme sur tout domaine borné de l'espace. En posant $u_n = t^{2-2n}$ si $n \geqq 2$, $u_1 = -\log t$, $h(a, z) = u_n(|az|)$ et $\psi_n = \lambda - u_n.(\partial\lambda/\partial u_n)$, on obtient une expression encore valable pour $n = 1$.

4. Introduisons le noyau non symétrique $h_0(a, z) = h(a, z) - h(0, z)$. On a

Théorème 2. — *Si* $V(z) = V(z_1, \ldots, z_n)$ *est plurisousharmonique dans tout l'espace, satisfait à la condition* (A) *et à la condition* $\int_1^\infty [d\nu(t)]/t < \infty$, *on a en supposant* $V(0) > -\infty$ *la représentation :*

$$\text{(5)} \qquad V(z) = V(0) - \int_{C^n} d\mu(a)\, h_0(a, z).$$

Corollaires. — *Si* $F(z) = F(z_1, \ldots, z_n)$ *est entière et si* $V = \log|F|$ *remplit les conditions de l'énoncé précédent, on a*

$$\text{(6)} \qquad \log|F(z)| = \log|F(0)| - s_{n-1}^{-1}\int_{C^n} d\sigma(a)\, h_0(a, z),$$

$$\text{(7)} \qquad \frac{1}{F}\sum_1^n F'_{z_i}\, dz_i = \tau_{n-1}^{-1}\int_{C^n} d\sigma(a)\frac{\sum_1^n (\bar{z}_i - \bar{a}_i)\, dz_i}{|az|^{2n}}, \qquad \tau_n = \frac{\pi^n}{n!}.$$

Les représentations (5), (6) et celle (7) de la différentielle méromorphe convergent, sous les hypothèses faites, absolument et uniformément sur tout domaine borné de l'espace.

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Sur la mesure de déflexion d'une fonction non analytique par rapport à une fonction analytique.* Note (*) de M. **Anton Bilimovitch**, transmise par M. Maurice Fréchet.

Soit donnée une fonction complexe w du point M,

$$(1) \qquad w(M, i) = P(M) + iQ(M) = P(x, y) + iQ(x, y), \qquad (i^2 = -1).$$

Elle sera analytique si les fonctions P et Q vérifient, entre autres conditions bien connues, aussi les conditions de Cauchy : (A) $P_x = Q_y$, $P_y = -Q_x$. Celles-ci peuvent être représentées par une équation vectorielle sous forme intrinsèque suivante : (B) $\operatorname{grad} Q = [\vec{k}, \operatorname{grad} P]$. Les crochets expriment le produit vectoriel; $\vec{k} = [\vec{e}_1, \vec{e}_2]$, $\vec{e}_1$, $\vec{e}_2$ étant les vecteurs-unités orthogonaux dans le plan de la fonction. L'équation (B) montre que, dans le cas d'une fonction analytique, les vecteurs grad P et grad Q sont : 1° orthogonaux; 2° de même intensité, et 3° de sens déterminé. L'image de tels gradients est fondamentale dans la théorie géométrique des fonctions analytiques.

Une fonction ne satisfaisant pas aux conditions (A), respectivemenent (B), sera dite non analytique. Pour une telle fonction le vecteur

$$\vec{B} = \operatorname{grad} Q - [\vec{k}, \operatorname{grad} P]$$

n'est pas nul et représente *la mesure vectorielle de déflexion* (d' « analyticité ») *de la fonction non analytique au point considéré.* Le carré de l'intensité

$$B^2 = (P_x - Q_y)^2 + (P_y + Q_x)^2$$

peut servir de mesure scalaire de déflexion de la fonction non analytique. Cette forme par elle-même ne suffit pas pour caractériser complètement la nature de la déflexion.

Pour une fonction non analytique, les arêtes grad P et grad Q de la figure ne sont pas orthogonales et isoscèles. Les deux vecteurs, tels que grad P et $\vec{B}$, peuvent servir de base aux recherches et à la classification des fonctions non analytiques au sens précédent. En décomposant le vecteur $\vec{B}$ en deux composantes : $\vec{B}_1$ suivant la direction de grad P et $\vec{B}_2$ perpendiculaire à celle-ci, on arrive par une voie naturelle aux deux types, plus simples, de fonctions non analytiques pour lesquelles : 1° $B_1 = 0$ ou 2° $B_1 = 0$. Au premier type appartient « la famille P », au second « la famille D » des fonctions para-analytiques de M. Fréchet ([1]).

(*) Séance du 21 septembre 1953.

([1]) *Comptes rendus*, 235, 1953, p. 1585.

Particulièrement intéressantes sont les classes des fonctions non analytiques lorsque, par exemple, la fonction P est harmonique. On peut alors construire la fonction harmonique Q^*, conjuguée de P, et décomposer la fonction w en une partie analytique et en une déflexion non analytique

$$w = P + iQ^* + i(Q - Q^*) = P + iQ^* + iq = f(x+iy) + iq(x, y)$$

avec le vecteur de déflexion $\vec{B} = \text{grad}\, q$.

Si l'on veut étudier la variation du scalaire (1), on aura à construire le vecteur $w_x\, dx.\vec{e}_1 + w_y\, dy.\vec{e}_2$ et à le traiter comme une fonction vectorielle linéaire du vecteur $dx.\vec{e}_1 + i\, dy.\vec{e}_2$. L'affineur caractérisant cette fonction peut être décomposé en deux affineurs, à savoir

$$\begin{Bmatrix} P_x - iP_y + iB_x, & 0 \\ 0 & P_x - iP_y + B_y \end{Bmatrix} = \mu \begin{Bmatrix} 1, 0 \\ 0, 1 \end{Bmatrix} + \begin{Bmatrix} iB_x, & 0 \\ 0, & B_y \end{Bmatrix},$$

où $\mu = P_x - iP_y$ et B_x, B_y sont les coordonnées du vecteur $\vec{B}$. Le premier de ces affineurs est le produit du scalaire μ et de l'affineur-unité. Dans le cas d'une fonction analytique, μ est la dérivée de la fonction analytique au point considéré. Le second affineur caractérise la déflexion de la direction de l'accroissement de la fonction par rapport à la direction de l'accroissement du vecteur du point. Ce second affineur détermine en chaque point une transformation affine dont le rôle est fondamental dans les recherches sur les fonctions non analytiques.

GÉOMÉTRIE — *Sur les espaces homogènes kähleriens.*

Note (*) de M. **André Lichnerowicz**, transmise par M. Joseph Pérès.

Étude des espaces homogènes kähleriens G/H principalement pour G compact. Pour un tel espace où G est semi-simple compact et H connexe, le sous-groupe H est le centralisateur connexe de la composante connexe de e de son propre centre. Réduction au cas où G est simple [1].

Considérons une variété W_{2n}, douée d'une structure d'espace homogène G/H (G connexe, H compact) et supposons que W_{2n} admette une structure analytique complexe et une métrique kählerienne associée invariantes par G. Nous dirons que W_{2n} admet une structure *d'espace homogène kählerien.* Sur un tel espace, il existe des repères adaptés à la fois à la structure

(*) Séance du 21 septembre 1953.

[1] Cette Note fait suite à ma Note *Comptes rendus*, **235**, 1952, p. 12, dont elle reprend les notations et méthodes. Certaines démonstrations ont été données dans ma conférence *Coll. Int. Géom. diff.*, Strasbourg, 1953.

kählerienne et au groupe G, repères que nous utilisons systématiquement. Si ξ est un vecteur Killing de G, $\nabla_\alpha \xi_\beta = 0$ et les équations de Killing se réduisent à

$$\nabla_\alpha \xi_{\beta^*} + \nabla_{\beta^*} \xi_\alpha = 0.$$

De plus, il résulte d'une formule classique de géométrie riemannienne que

$$(1) \qquad \nabla_\mu \nabla_\alpha \xi^\alpha = - R_{\mu\rho^*} \xi^{\rho^*}, \qquad \nabla_{\mu^*} \nabla_\alpha \xi^\alpha = R_{\mu^*\rho} \xi^\rho.$$

Si J est l'opérateur complexe sur les vecteurs $\delta J \xi = 2i \nabla_\alpha \xi^\alpha$.

1. Supposons que G admette un centre non discret et soit ξ le vecteur de Killing d'un groupe à un paramètre de ce centre. Le groupe linéaire d'isotropie $\tilde{H}$ laisse ξ invariant et l'on peut choisir des repères adaptés pour lesquels $\xi^1 = 1$, $\xi^A = 0$ ($A, B = 2, \ldots, n$). De $\nabla_\alpha \xi_\beta = 0$, on déduit $\pi_1{}^1 = 0$ et $\nabla_\alpha \xi_{1^*} = 0$. De $\delta J \xi = \text{const.}$ et (1) résulte $R_{\mu 1^*} = R_{\mu^* 1} = 0$ et le calcul de R_{11^*} montre que ξ est à dérivée covariante nulle ($\nabla_A \xi_{B^*} = 0$). Ainsi la métrique de W_{2n} peut s'écrire

$$ds^2 = dz^1 \, dz^{1^*} + g_{AB^*} \, dz^A \, dz^{B^*}$$

où les g_{AB^*} ne dépendent ni de z^1, ni de z^{1^*}.

THÉORÈME 1. — *Si* G *a un centre non discret, l'espace homogène kählerien admet une partie localement unitaire.*

2. Nous nous restreignons dans la suite au cas *où* G *est compact.* Soit W^0_{2n} le revêtement associé à la composante connexe de e d'isotropie. Si le groupe linéaire connexe d'isotropie $\tilde{H}^0$ appartient à $SU(n)$, il existe sur W^0_{2n} une forme différentielle de type $(n, 0)$ invariante par G. Sa dérivée covariante fournit l'existence sur W^0_{2n} d'une forme linéaire invariante par G dont la différentielle est égale à la forme ψ associée à la courbure de Ricci; ψ est harmonique puisque $R = \text{const.}$, donc nulle. La courbure de Ricci de W^0_{2n} ou W_{2n} est nulle ce qui, pour un espace homogène compact, entraîne la nullité ([2]) du tenseur de courbure.

THÉORÈME 2. — *Pour tout espace homogène kählerien, non localement unitaire, à* G *compact, le groupe connexe d'isotropie admet un centre non discret.*

On sait ([1]) que si $\tilde{H}^0$ est irréductible, l'espace est hermitien symétrique. Du théorème précédent et de ce résultat on déduit que, pour $n = 2$, tout espace homogène kählerien W_4 à G compact est hermitien symétrique.

3. Si G/H (G compact) n'admet pas de partie localement unitaire, on sait d'après 1 que G est semi-simple. Inversement, si G est semi-simple compact, le revêtement universel de G/H est compact et l'espace G/H n'admet pas de partie localement unitaire. On peut ainsi toujours se ramener à l'étude du cas où G est *semi-simple compact* et H *connexe*. C'est ce que nous supposerons dans la suite. On a

---

([2]) On peut utiliser S. BOCHNER, *Bull. Amer. Math. Soc.*, 52, 1946, p. 776-797.

Lemme. — *Pour tout espace homogène kählerien* G/H, *à* G *semi-simple compact et* H *connexe, le normalisateur connexe* N *de* H *dans* G *coïncide avec* H.

Ce lemme s'établit par l'étude de la fibration de G/H, de fibre N/H et d'espace de base G/N. On voit que ces fibres sont des espaces homogènes kählériens par lesquels le groupe d'isotropie associé à un groupe agissant effectivement admet un centre discret. Elles sont par suite localement unitaires et un raisonnement de géométrie kählérienne basé sur (1) permet de montrer que W_{2n} est réductible et admet une partie localement unitaire, ce qui est impossible à moins que N ne coïncide avec H. Ainsi $\widetilde{H}$ ne peut laisser invariant aucun vecteur réel. De ce lemme on déduit :

Théorème 3. — *Soit* $W_{2n} = G/H$ *un espace homogène kählerien à* G *semi-simple compact,* H *connexe, et soit* Z *la composante connexe de e du centre de* H. *Le sous-groupe* H *est la composante connexe de e du centralisateur de* Z *dans* G. *En particulier* H *est sous-groupe de* G *de rang maximum* (³).

Il suffit de considérer la fibration de G/H, de fibre K/H, d'espace de base G/K (K centralisateur connexe de Z, p projection canonique). La fibre précédente peut être définie comme espace homogène K'/H' où H' est semi-simple. D'après le lemme précédent, le normalisateur de H' dans K' se réduit à H' et par suite K' est semi-simple; $H^1(H)$ et $H^1(K)$ sont tous deux isomorphes à $H^1(Z)$ et dim. $H^2(G/K) =$ dim. $H^2(G/H)$. Or d'après le lemme p^* définit un isomorphisme de $H^2(G/K)$ dans $H^2(G/H)$. Cet isomorphisme est sur et dim. $(G/K) = 2n$.

4. On en déduit que l'on peut se ramener au cas où G est simple.

Théorème 4. — *Tout espace homogène kählerien à* G *semi-simple compact,* H *connexe est produit topologique et riemannien d'espaces homogènes kähleriens où* G *est simple, de centre réduit à* $\{e\}$ *et où* H *est centralisateur connexe de la composante connexe de e de son propre centre.*

Les démonstrations détaillées paraîtront ailleurs.

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Couche limite tridimensionnelle.*

Note de M. **Adalbert Oudart**, présentée par M. Maurice Roy.

Les critères de décollement laminaire et de transition sont discutés. Une méthode approchée fondée sur l'utilisation des lignes de courant de l'écoulement externe est élaborée, méthode adaptée au fuselage faiblement incliné sur le vent.

Critère de décollement laminaire. — A la suite de L. Prandtl, on schématise le décollement par un courant secondaire dirigé d'amont en aval le long de la

(³) M. Armand Borel m'a communiqué une démonstration de ce théorème qui s'étend à un espace homogène « symplectique ». La cohomologie qui intervient ici est la cohomologie réelle.

paroi et s'inversant ensuite vers l'aval aux approches de la ligne de décollement laminaire.

Il en résulte le critère suivant :

— soit u la composante de vitesse parallèle à la paroi et normale à la ligne de décollement;

— le décollement se produit lorsque le profil de distribution de ces vitesses $u(y)$ est tangent à l'axe des y : $(\partial u/\partial y)_p = 0$;

My est la normale à la paroi en un point M de la ligne de décollement.

Ce critère contredit certaine assertion antérieure, et rejoint celui de Sears pour le cylindre indéfini dérapé.

Critère de transition. — On a proposé (Sears) de construire le nombre de Reynolds critère, dans le cas de l'aile indéfinie dérapée en suivant la direction normale aux génératrices. Ce critère conduit à des résultats beaucoup trop favorables et il paraît plus correct de construire le critère en suivant les lignes de courant de l'écoulement externe.

Méthode des lignes de courant de l'écoulement externe. — L'idée première se retrouve dans le Mémoire de L. Prandtl, de Betz-Festschrift (1945-1946). Si l'on considère par exemple un ellipsoïde de révolution légèrement incliné sur le vent (ou un fuselage) on commence par déterminer l'écoulement irrotationnel externe (Lamb).

La vitesse transverse w_* aux lignes de courant de cet écoulement est nulle à la paroi et hors de la couche limite ($w_{*,e} = 0$). De là, on est conduit à un principe *approché* d'indépendance pour le calcul de la couche limite en direction des lignes de courant externes, principe qui permet de calculer la couche limite en direction de ces lignes de courant, puis la couche limite en direction normale à celles-ci (équipotentielles) soit la direction z.

La méthode de Karl Pohlhausen se généralise en prenant un polynome P_4 pour la distribution des vitesses u_* dans la direction des lignes de courant externes et un polynome P_3 pour la distribution w_* normales à ces lignes de courant : $w_* = ay^3 + by^2 + cy$, on trouve que $(\partial w_*/\partial y)_p = -(\delta_\beta/4\mu)(\partial p/\partial z)$, δ_β est l'épaisseur d'influence pour la distribution w_*.

Une approximation commode et qui paraît raisonnable est de prendre $\delta_\beta = \delta_\alpha$, où δ_α est l'épaisseur d'influence pour u_*.

THERMODYNAMIQUE. — *Sur la thermodynamique des processus irréversibles dans le cas où la température et la pression restent constantes.* Note de M. **Kyrille Popoff**, présentée par M. Frédéric Joliot.

Dans une série de publications [1] nous avons considéré la thermodynamique

[1] *Cf.* Kyrille Popoff, 1er Mémoire : *Zamp*, **3**, 1952, p. 42-51; 2e Mémoire : *Zamp*, **3**, 1952, p. 440-448; *Comptes rendus*, **233**, 1952, p. 648; **236**, 1953, p. 785.

des processus irréversibles dans un système adiabatiquement isolé et nous avons établi que, dans ce cas, les relations phénoménologiques correspondantes sont des intégrales premières d'un système d'équations différentielles du type newtonien, où l'expression de l'entropie, autour de l'état d'équilibre, joue le rôle d'une fonction potentielle des forces.

Considérons maintenant le cas très important où le système échange de la chaleur avec le milieu ambiant, la température et la pression restant constantes. Ces processus sont caractérisés par la fonction

$$\Phi = S - \frac{U + pV}{T}, \tag{1}$$

où S est l'entropie, U, l'énergie totale interne, V, le volume total, p, la pression et T, la température absolue du système. Dans le processus irréversible, pendant lequel T et p restent constants, Φ croît d'une manière monotone et atteint son maximum à l'état d'équilibre thermodynamique.

Soient $\xi_1, \xi_2, \ldots, \xi_n$ les variables autres que T et p, définissant l'état du système, et $\xi_1^0, \xi_2^0, \ldots, \xi_n^0$ leurs valeurs à l'état d'équilibre.

Posons

$$\Delta\Phi = \Phi(\xi) - \Phi(\xi^0) = -\frac{1}{2}\sum_{i,k} g_{ik}x_i x_k + \ldots, \qquad \text{avec} \quad g_{ik} = g_{ki}, \tag{2}$$

$\Sigma g_{ik}x_i x_k$ étant une forme quadratique, définie positive. Nous montrons que les relations phénoménologiques

$$x_i' = L_{i1}X_1 + L_{i2}X_2 + \ldots + L_{in}X_n, \qquad \text{avec} \quad L_{ik} = L_{ki} \quad \text{et} \quad X_k = \frac{\partial(-\Delta\Phi)}{\partial x_k}; \tag{3}$$

sont des intégrales premières du système

$$\frac{d^2x_i}{dt^2} = X_i \qquad (i = 1, 2, \ldots, n), \tag{4}$$

et que dans le cas où $\Delta\Phi$ est réduit à ses termes quadratiques l'on a $L_{ik} = L_{ki}$.

Le système (4) admet, comme nous allons le montrer, un système d'intégrales $x_i(t)$ contenant n constantes C_i d'intégration et s'annulant, ainsi que $x_i'(t)$, pour $t = +\infty$. De (4) l'on tire immédiatement

$$\frac{1}{2}(x_1'^2 + x_2'^2 + \ldots + x_n'^2) = -\Delta\Phi + C,$$

et comme pour les intégrales considérées l'on a $x_i(+\infty) = x_i'(+\infty) = 0$, on a $C = 0$ et

$$\frac{1}{2}(x_1'^2 + x_2'^2 + \ldots + x_n'^2) = -\Delta\Phi \qquad \text{ou bien} \qquad v^2 = -2\Delta\Phi. \tag{5}$$

Ainsi $\Delta\Phi$ détermine la vitesse du processus irréversible.

Pour intégrer le système (4), où $\Delta\Phi$ est réduit à ses termes quadratiques,

posons $x_1 = \alpha e^{rt}$, $x_2 = \beta e^{rt}$, $\ldots$, $x_i = \eta e^{rt}$, $\ldots$, $x_n = \nu e^{rt}$. On obtient ainsi pour x_i

$$x_i(t) = C_1\eta_1 e^{r_1 t} + C_2\eta_2 e^{r_2 t} + \ldots + C_n\eta_n e^{r_n t} + C_{n+1}\eta_{n+1} e^{r_{n+1} t} + \ldots + C_{2n}\eta_{2n} e^{r_{2n} t},$$

où les r sont les $2n$ racines de l'équation

$$\begin{vmatrix} g_{11} - r^2 & g_{12} & \ldots & g_{1n} \\ g_{21} & g_{12} - r^2 & \ldots & g_{2n} \\ \ldots & \ldots\ldots & \ldots & \ldots \\ g_{n_1} & g_{n_2} & \ldots & g_{nn} - r^2 \end{vmatrix} = 0.$$

La forme quadratique $\Sigma g_{ik} x_i x_k$ étant définie positive, les n racines r^2 de cette équation sont positives et, par conséquent, on a n racines $(r_1, r_2, \ldots, r_n)$ négatives et n racines $(r_{n+1}, r_{n+2}, \ldots, r_{2n})$ positives. Comme pour le problème qui nous intéresse on doit avoir $x_2(+\infty) = 0$, il faut poser

$$C_{n+1} = C_{n+2} = C_{2n} = C = 0$$

et l'on obtient définitivement

$$x_i = C_1\eta_1 e^{r_1 t} + C_2\eta_2 C^{r_2 t} + \ldots + C_n\eta_n e^{r_n t}, \qquad x'_i = C\eta_1 r_1 e^{r_1 t} + \ldots + C_n\eta_n e^{r_n t}.$$

L'élimination de $C_1 e^{r_1 t}$, $C_2 e^{r_2 t}$, $\ldots$, $C_n e^{r_n t}$ de x'_i et des expressions de X_1, X_2, $\ldots$, X_n, qui au moyen des expressions ci-dessus des x_i peuvent être mises sous la forme

$$X_k = K_1 C_1 e^{r_1 t} + K_2 C_2 e^{r_2 t} + \ldots + K_n C_n e^{r_n t},$$

conduit aux relations phénoménologiques (3), où les L_{ik} sont indépendants des constantes d'intégration. La symétrie $L_{ik} = L_{ki}$ découle simplement de la symétrie $g_{ik} = g_{ki}$. Ici les L_{ik} sont des fonctions de T et de p.

L'intégration du système dans le cas où l'on considère tous les termes de $\Delta\Phi$ se fait par les méthodes de H. Poincaré.

MICROPYROTECHNIE. — *Action d'un flux de neutrons sur les explosifs d'amorçage.* Note de MM. **Henri Muraour** et **André Ertaud**, transmise par M. Albert Michel-Lévy.

Utilisant la pile de Châtillon (Zoé) les auteurs ont fait agir sur différents explosifs d'amorçage, fulminate de mercure, azoture de plomb, perchlorate du diazo de métanitraniline, trinitrorésorcinate de plomb et sur le tétrazène, un flux de neutrons. Les résultats ont toujours été négatifs, aucune détonation n'a été observée.

On sait que les explosifs peuvent être classés en deux grandes catégories : 1° les explosifs primaires ou explosifs d'amorçage (azoture de plomb par exemple); 2° les explosifs secondaires (acide picrique, trinitrotoluène, etc.).

Les premiers détonent au simple contact d'un fil rougi et ceci même dans le vide de la trompe à mercure. Dans les mêmes conditions et à l'air libre, on n'observe pour les explosifs secondaires qu'une simple combustion qui s'arrête d'ailleurs dans le vide. Cette différence fondamentale entre les deux catégories d'explosifs n'a pas reçu jusqu'ici une explication vraiment satisfaisante. On comprend donc l'intérêt qui s'attache à l'étude des explosifs d'amorçage. L'un de nous, en collaboration avec divers expérimentateurs ([1]), a autrefois montré que, si l'on soumet les explosifs d'amorçage soit à l'action des électrons de grande énergie, soit à l'action des rayons α, soit à l'action des produits de fission de l'uranium, on n'observe jamais de détonation (une décomposition lente paraît, dans certains cas, probable). Il nous a paru intéressant de soumettre divers explosifs d'amorçage à l'action d'un flux de neutrons. Nous avons pu réaliser nos expériences en plaçant les explosifs à l'intérieur de la pile atomique de Châtillon (Zoé). Notre première série d'expériences, qui fait l'objet de la présente Note, était déjà terminée en mai 1952, mais nous avions différé jusqu'à ce jour la publication des résultats car notre intention était de profiter des modifications apportées à la pile de Châtillon pour soumettre nos explosifs d'amorçage à un flux de neutrons encore plus intense. La publication dans la revue anglaise *Nature* (29 août 1953, p. 378) par Bowden et Singh d'un article intitulé : *Size effects in the initiation and growth of explosion*, qui donne les résultats d'expériences exécutées en soumettant à un flux de neutrons divers explosifs (azoture de plomb, de cadmium, d'argent, de lithium, acétylure d'argent) nous incite à publier aujourd'hui nos résultats. Nous avons opéré avec les explosifs suivants : azoture de plomb, fulminate de mercure, perchlorate de diazo de métanitraniline, trinitrorésorcinate de plomb, tétrazène. Voici quelques détails sur les expériences exécutées :

Azoture de plomb. — Neutrons thermiques avec une irradiation de 5 mn avec une puissance de 50 kW et un flux total en neutrons par centimètre carré de 8.10^{12} : pas de détonation. Avec une irradiation de 10 h, puissance de la pile 8 kW et un flux total reçu de $1,5.10^{14}$ neutrons/cm^2 : résultat également négatif. Même résultat négatif avec un flux de 3.10^{14} neutrons/cm^2.

Perchlorate du diazo de métanitraniline. — Cet explosif est particulièrement sensible. On a exécuté : 1° une irradiation de 10 h à 8 kW,

([1]) *Comptes rendus*, **194**, 1932, p. 280; **198**, 1934, p. 1161; **199**, 1934, p. 140; **209**, 1939, p. 436. *Voir* également **223**, 1946, p. 278; *Chimie et Industrie*, **36**, 1933, p. 39, *voir* également **30**, 1933, p. 39; **147**, 1942, p. 162; **56**, 1946, p. 463. *Mémorial de l'Artillerie française*, **17**, 1938, p. 595; *Bulletin de la Société Chimique de France*, **51**, 1932, p. 443; *Transaction of the Faraday Society*, **34**, part 8 août 1938, p. 89 et 1010 (Congrès de Bristol, mai 1938).

3.10^{13} neutrons/cm^2; 2° une irradiation identique dans une boîte d'uranium pour avoir à la fois des neutrons rapides et des neutrons thermiques, environ 3.10^{12} neutrons/cm^2; 3° une irradiation de 5 mn à 50 kW, soit 10^{13} neutrons/cm^2. Résultats négatifs dans tous les cas.

Fulminate de mercure. — 1° Une irradiation avec des neutrons thermiques, plus de 10^{14} neutrons/cm^2; 2° une irradiation avec neutrons thermiques plus neutrons rapides (dans l'uranium), $0{,}85.10^{14}$ neutrons thermiques et environ 10^{13} neutrons rapides (environ 2 MeV). Résultats négatifs dans les deux séries d'expériences.

Trinitrorésorcinate de plomb. — 1° Irradiation avec neutrons thermiques, flux de 10^{14} neutrons/cm^2; 2° une irradiation avec neutrons thermiques plus neutrons rapides (dans l'uranium), $0{,}85.10^{14}$ neutrons thermiques et environ 10^{13} neutrons rapides (environ 2 MeV). Résultats négatifs.

Tétrazène. — Irradiation avec neutrons thermiques, flux de $1{,}3.10^{15}$ neutrons/cm^2. Résultats négatifs. A noter cependant que la teinte de ce produit qui a reçu au total le plus de neutrons a, au bout d'un mois d'irradiation, viré du blanc au brun clair, indice probable d'un début de décomposition.

Les résultats négatifs de nos expériences sont en accord avec les résultats également négatifs des expériences exécutées par Bowden et Singh.

MAGNÉTISME. — *Alliages gadolinium-magnésium riches en gadolinium : Obtention et propriétés magnétiques.* Note de M[me] **Françoise Gaume-Mahn**, présentée par M. Gaston Dupouy.

Deux Notes précédentes ([1]), ([2]), ont indiqué la préparation des alliages gadolinium-magnésium par action d'un excès de magnésium sur le fluorure de gadolinium, puis distillation progressive de l'alliage obtenu, sous argon pur à la pression atmosphérique. Grâce à un dispositif de pesée continue en cours de distillation sous atmosphère inerte, les alliages titrant de 0 à 80 % de gadolinium peuvent être préparés; au delà de ce titre, il n'a pas été possible d'obtenir des alliages homogènes de concentration donnée (surtout avec un petit échantillon), le départ du magnésium ($E_{760} = 1120°C$) étant trop rapide à la température de fusion des alliages (de 1100 à 1200°C).

Pour préparer les alliages riches en gadolinium, un appareil de distillation sous pression d'argon a donc été réalisé.

L'échantillon d'alliage, préalablement enrichi en gadolinium (60 à 80 % de Gd), est placé dans un très petit tube de molybdène, fermé mais non scellé, entouré d'un cylindre du même métal qui est disposé à l'intérieur d'un double

([1]) F. Gaume-Mahn, *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 1815-1816.
([2]) F. Gaume-Mahn, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 352-354.

tube de silice; la paroi extérieure est épaisse et peut supporter la pression. Après avoir été vidé, l'ensemble de l'appareil est rempli d'argon pur à la pression atmosphérique (ce qui permet la purification du gaz rare à la pression normale). L'appareil comporte une ampoule capillaire graduée refroidie au moyen d'azote liquide et dans laquelle on condense le volume d'argon pur liquide nécessaire pour obtenir, après scellement de l'appareil et réchauffage de l'ampoule, la pression désirée. Le chauffage est réalisé par induction haute fréquence sur le cylindre de molybdène.

Une pression de 3 à 3,5 atmosphères et une température comprise entre 1100 et 1200° C ont permis la préparation d'une gamme d'alliages fondus, homogènes, titrant de 80 à 100 % de gadolinium. Les échantillons ont été recuits 72 h à 450° C sous vide.

Les coefficients d'aimantation de ces alliages ont été étudiés en fonction de la température (78 à 300° K) et du champ (60 à 7 800 Oe).

1° Plusieurs points de Curie réversibles ont été trouvés :

Un seul point de Curie $\theta_1 = 103 \pm 3°$ K pour des alliages titrant de 25 à 50 % d'atomes de Gd (68,2 à 86,6 % en masse);

deux points de Curie $\theta_1 = 103 \pm 3°$ K et $\theta_2 = 266 \pm 3°$ K pour des alliages titrant de 50 à 90 % d'atomes de Gd (86,6 à 98,5 en masse);

deux points de Curie $\theta_2 = 266 \pm 3°$ K et $\theta_3 = 289 \pm 2°$ K (celui du Gd pur) pour des alliages titrant de 90 à 100 % d'atomes de Gd.

Enfin, le point de Curie du gadolinium (3), (4) a été retrouvé sur un échantillon de métal pur : $\theta = 289 \pm 2°$ K ($16 \pm 2°$ C).

2° A la température de 78° K, inférieure à celle des différents points de Curie observés, on constate, bien entendu, une sensibilité au champ très nette. Le début de saturation est beaucoup plus facile à obtenir avec les alliages étudiés qu'avec le gadolinium pur.

L'existence de seulement deux points de Curie nouveaux semble apporter la preuve de la formation de deux composés définis : GdMg avec $\theta = 103 \pm 3°$ K et un composé à environ 90 % d'atomes de gadolinium avec $\theta = 266 \pm 3°$K. D'autre part, l'addition de 10 % d'atomes de magnésium (1,5 % en masse) au gadolinium provoque la disparition du point de Curie caractéristique du métal pur. Un phénomène analogue a été observé sur le cérium. On a vu, dans un travail antérieur (5), (6), l'influence de traces de magnésium sur les transformations allotropiques du cérium métallique. Le cycle magnétique caractérisant la transformation de basse température $\gamma \rightleftharpoons \alpha$ n'est plus visible dès l'addition au métal rare de 1 % de magnésium environ.

---

(3) G. URBAIN, P. WEISS et F. TROMBE, *Comptes rendus*, **200**, 1935, p. 2132-2134.

(4) F. TROMBE, *Ann. de Physique*, 11e série, 7, 1937, p. 385.

(5) F. MAHN, *Comptes rendus*, **223**, 1946, p. 78.

(6) F. MAHN, *Thèse*, page 49, Paris 1948. Masson et Cie, éditeurs.

En résumé, l'ensemble de cette étude thermique et des précédentes [1], [2] dans le domaine du para et du ferromagnétisme semble indiquer la formation de 4 combinaisons entre le gadolinium et le magnésium : $GdMg_9$, $GdMg_3$ (tous deux caractérisés par leurs points de Curie paramagnétiques), GdMg et un composé à environ 90 % d'atomes de métal rare. Un tel composé n'avait encore été signalé, à notre connaissance, pour aucun alliage du magnésium avec les métaux des terres rares.

SPECTROSCOPIE INFRAROUGE. — *Sur le dosage du menthofuranne dans les essences de menthe poivrée* (Mentha piperita *L.*) *par spectrométrie infrarouge*. Note (*) de M. **Yves-René Naves**, présentée par M. Jean Cabannes.

Le menthofuranne peut être dosé par spectrométrie infrarouge grâce à la forte absorption développée à 13,6 μ, l'ensemble des autres constituants des essences de menthe n'ayant, entre 13 et 14 μ, qu'une absorption relativement basse et presque étale.

Le menthofuranne (diméthyl-3.6 tétrahydro-4.5.6.7 coumarone) a été trouvé dans les essences de menthe poivrée d'Italie [1], [2], de Russie [2], de Bulgarie [2], de France [3] et d'Amérique du Nord [2], [4]. Il apparaît particulièrement abondant dans les bourgeons floraux et les fleurs [1] et plus encore lorsque les sommités florales sont déformées par l'attaque d'un acarien : *Eryophies menthæ*, ces sommités ressemblant alors à celles, défleuries, du basilic (menthe basiliquée) [5]. En raison du rôle du menthofuranne dans la saveur et l'odeur des essences qui le renferment, il est important de pouvoir doser ce constituant aisément et avec quelque précision.

La méthode analytique utilisée par Eatsman [6] et qui recourt à la combinaison du menthofuranne avec l'anhydride maléique est longue et onéreuse. C'est pourquoi, avec l'aide expérimentale de MM. Cl. Favre et P. Ardizio, et en m'aidant de l'examen d'essences préparées sous le contrôle de M. G. Igolen, j'ai recouru à la spectrométrie dans l'infrarouge.

Le menthofuranne pur a été préparé à partir de D-pulégone selon Treibs [7] $É_3$ 90-92°; d_4^{20} 0,9676; n_C^{20} 1,47910; n_D^{20} 1,48428; n_F^{20} 1,49068; n_F-n_C 0,01158; RM_D 44,38 (calculée 44,25); $[\alpha]_D^{20}$ + 93°,84.

(*) Séance du 28 septembre 1953.

[1] Carles, *Parfumerie moderne*, 22, 1929, p. 615.

[2] Schmidt, *Ber. deutsch. chem. Ges.*, 80, 1947, p, 538.

[3] Igolen et Benézet, *Bull. Soc. Chim.*, 1951, p. M 912.

[4] Bedoukian, *J. Amer. Chem. Soc.*, 70, 1948, p. 621.

[5] Igolen et Benézet, *loc. cit.*

[6] *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 1950, p. 5313.

[7] *Ber. deutsch. chem. Ges.*, 70, 1937, p. 85.

Spectre infrarouge (nombres d'ondes en cm^{-1}) — 1681 (F); 1569 (F); 1466 (FF); 1430 (F); 1391 (F); 1351 (m); 1309 (F); 1260 (m); 1222 (m); 1194 (ff); 1159 (m); 1132 (m); 1102-1097 (FF); 1068 (f); 1023 (F); 991 (F); 947 (f); 922 (f); 900 (m); 865 (F); 789 (f); 763 (m); 735 (F).

L'étude de lots nombreux d'essences de menthe poivrée de diverses origines m'a montré qu'en l'absence de proportions notables de menthofuranne, leurs spectres ne possèdent, entre 13 et 14 μ, qu'une bande faible de nombres d'ondes 765-766 cm^{-1}, de telle manière que l'on peut évaluer le menthofuranne, dont les solutions dans les essences répondent, même diluées dans le sulfure de carbone, à la loi de Beer, par son absorption à 13,6 μ.

L'absorption des diverses essences de menthe dans la région de 13,6 à 14 μ est sensiblement constante, mais diffère notablement d'une essence à l'autre, de telle manière que j'ai été conduit à dégager l'absorption propre au menthofuranne à 13,6 μ par la mesure de l'absorption de l'essence à 14 μ, ce qui est l'application de la méthode dite de la ligne de base [8]. Le taux de menthofuranne a été déduit de l'étude de l'essence additionnée d'une quantité connue ou de quantités connues de menthofuranne. J'ai fait usage d'un spectromètre Perkin-Elmer, type 12c, donc à simple faisceau, muni d'une optique de NaCl, travaillant avec une fente de 0,8 mm, une réponse de 2 et un gain de 16,8, et en effectuant la correction usuelle de la ligne zéro transmittance.

La précision de l'analyse varie évidemment avec le taux de menthofuranne présent. Elle dépend en outre, essentiellement, du choix convenable de l'épaisseur de la cellule ou de la concentration de la solution sulfocarbonique pour la réalisation d'une absorbance convenable ($D = 0,22$ à $0,70$) [9]. Compte tenu de ces considérations, j'ai pu évaluer le menthofuranne ajouté à diverses essences de menthe à des taux variant de 2 à 25 % avec une précision allant, en valeur absolue, de $\pm 0,5$ à $\pm 0,2$.

Une étude détaillée, assortie de nombreux exemples d'application, paraîtra dans un autre recueil.

SPECTROSCOPIE AUX RADIOFRÉQUENCES. — *Un nouveau spectrographe du type auto-oscillateur.* Note (*) de M. **Robert Gabillard**, présentée par M. Jean Cabannes.

Description d'un auto-oscillateur utilisant un circuit oscillant à résonance série : ce schéma élimine l'effet des capacités parasites et permet d'éloigner la sonde de l'appareil de mesure. Cette technique a été éprouvée en étudiant la résonance paramagnétique électronique du diphényl-pycryl-hydrazil, dans des champs faibles (5-20 gauss).

(8) Heigl, Bell et White, *Anal. Chem.*, **19**, 1947, p. 292; Garhardt, Witmer et Tajima, *Anal. Chem.*, **24**, 1952, p. 856.

(9) Robinson, *Anal. Chem.*, **23**, 1951, p. 273; **24**, 1952, p. 619.

(*) Séance du 28 septembre 1953.

1. *Principe.* — En spectroscopie aux radiofréquences et dans tous les cas où les fréquences de résonance ne dépassent pas une limite située vers les 100 Mc/s, on utilise comme sonde de mesure, une bobine d'inductance L à laquelle on adjoint une capacité C qui l'accorde sur la fréquence de résonance.

La sensibilité d'une telle sonde est d'autant meilleure que le rapport L/C est plus grand. Un calcul simple permet d'obtenir pour expression de l'intensité du signal disponible :

$$e = 8\pi^2 f_0 \varphi n S Q v,$$

avec f_0, fréquence de résonance; n, nombre de spires de la bobine; S, section de la bobine; Q, coefficient de surtension de la bobine; φ coefficient de remplissage; v, paramètre d'absorption, de l'échantillon utilisé ([1]). Les facteurs n, S et Q croissent chacun avec la valeur du coefficient de self-induction L. On a l'habitude d'utiliser la résonance parallèle du circuit LC

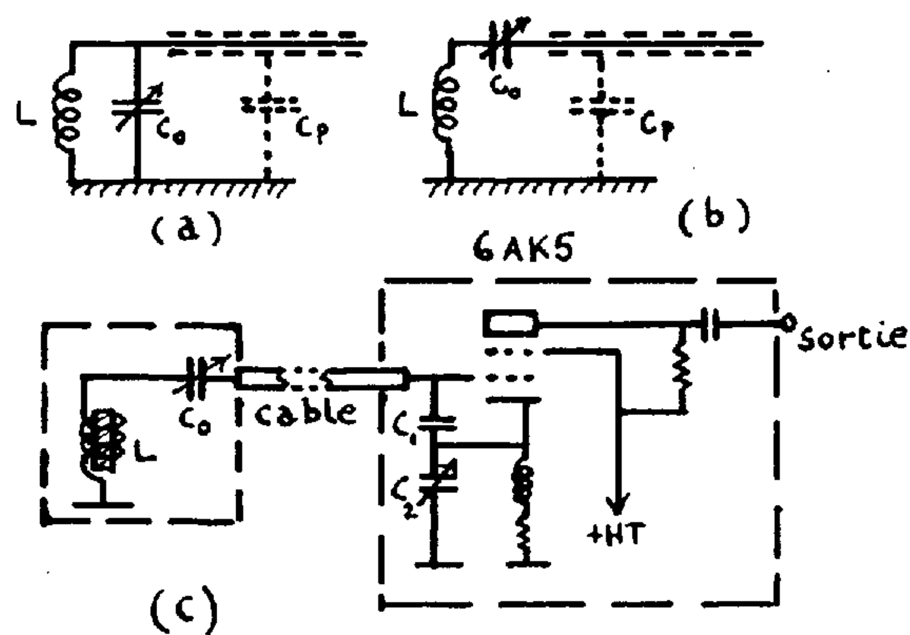


Fig. 1.

(*fig.* 1 *a*). Dans ce cas la capacité C qui accorde la bobine est constituée de la capacité physique C_0 (ajustable) et des capacités parasites C_p du reste du montage. En particulier la capacité du câble qui relie la bobine au reste de l'appareil apporte à C_p, une contribution importante qui limite aux fréquences élevées le rapport L/C et par suite la sensibilité. Nous avons imaginé d'insérer la capacité physique C_0 en série avec la bobine (*fig.* 1 *b*). La capacité C qui accorde la bobine est alors

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_0} + \frac{1}{C_p}.$$

Le rapport L/C est donc dans tous les cas meilleur que le rapport L/C_0 et la présence du câble ne limite plus la sensibilité de l'appareil.

([1]) Ce paramètre est indépendant de la sonde.

2. *Description de l'appareil.* — L'appareil que nous avons réalisé suivant ce principe est un auto-oscillateur dérivé du type Colpit (²) (*fig.* 1 *c*). On démontre facilement qu'il apparaît entre le point A et la masse une résistance négative :

$$r = \frac{g_m}{\omega^2 C_1 C_2}, \qquad g_m = \text{pente du tube.}$$

Le montage oscille lorsque cette résistance compense la résistance série r_0 de la bobine L et du câble. r_0 étant de l'ordre de quelques ohms seulement, les capacités C_1 et C_2 peuvent être relativement élevées. Dans notre réalisation $C_1 = 50\,pF$, $C_2 =$ condensateur variable de 40 à 150 pF contrôlant l'accrochage des oscillations. Cette circonstance minimise l'influence des capacités parasites grille-cathode et cathode-masse du tube et en particulier préserve l'étalonnage de l'appareil vis-à-vis des dérives thermiques et des remplacements de tube. Le câble reliant la sonde à l'appareil est constituée par 64 cm de câble coaxial standard 75 Ω petit modèle (diamètre 6 mm). On peut ainsi facilement déplacer la sonde dans un champ magnétique sans que ce dernier perturbe ou soit perturbé par le reste de l'appareil. Le signal de résonance est détecté dans la plaque et directement envoyé sur un oscillographe.

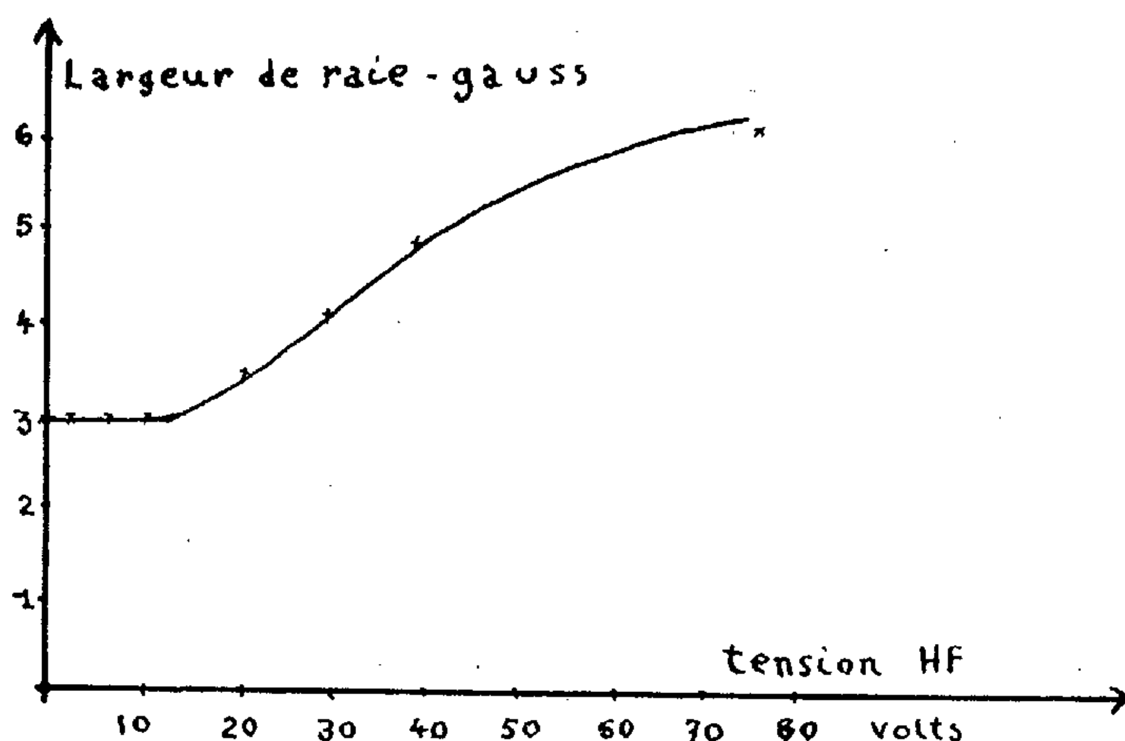


Fig. 2.

3. *Résultats expérimentaux.* — Nous avons utilisé cet appareil pour mesurer des champs magnétiques dans une gamme de 5 à 20 gauss. Pour cela, l'échantillon contenu dans la bobine est de diphényl-pycryl-hydrazyl (³). Le facteur de Landé de ce radical libre est connu avec précision : $f = 2,0037 \pm 0,0001$. La résonance paramagnétique électronique se produit donc vers 30 Mc/s dans un champ de 10 gauss. Les raies de résonance que nous avons obtenues avec

(²) G. G. Gouriel, *Wireless Engineer*, 1950, p. 105-112.
(³) H. K. Merrit, *Phys. Rev.*, 77, 1950, p. 147.

l'appareil décrit ici, étaient remarquablement stables et d'une intensité ne permettant pas l'observation simultanée du bruit de fond de l'appareil et du signal lui-même (bruit invisible sur la courbe oscillographique); il était donc possible de pointer très exactement le maximum de la raie. Nous avons observé une très nette dépendance de la largeur de la raie avec la tension haute fréquence aux bornes de la bobine (*fig.* 2).

PHYSIQUE CORPUSCULAIRE. — *Sur la distribution angulaire des photons d'annihilation des électrons. Étude expérimentale.* Note de MM. **Georges Ambrosino**, **Jean Houbaut** et **Paul Maignan**, présentée par M. Maurice de Broglie.

Lors d'une première série d'expériences, nous avons disposé une source cylindrique de Cu d'un diamètre de 5 mm à mi-distance de deux détecteurs à scintillations, consistant en deux parallélépipèdes de substance plastique de $20 \times 20 \times 7$ mm, tournant vers la source une de leurs faces étroites. L'ensemble du système détecteur étant donc assimilable à deux fentes parallèles au cylindre de cuivre, l'une de ces fentes pouvait se déplacer parallèlemenl à elle-même et perpendiculairement à l'axe source-détecteur OX.

Les scintillations étaient détectées par deux photomultiplicateurs EMI 5311 et les impulsions amplifiées 7 à 800 fois, discriminées et envoyées dans un sélecteur de coïncidences du type décrit par MM. Génin et Piatier [1]. Le temps de résolution obtenu était compris entre 2 et $5 \cdot 10^{-7}$ s.

Le dispositif précédent permettait la détection des photons simultanés d'annihilation des positrons dans le cuivre.

Soit OZ un axe perpendiculaire au plan des fentes, z la distance de la fente mobile au plan source-fente fixe; nous avons établi la courbe $N(z)$ des coïncidences détectées en fonction de z; cette courbe passe par maximum pour $z = 0$, puis décroît pour les grandes valeurs de z d'une manière à peu près exponentielle [2]; soit p la quantité de mouvement du centre de gravité des électrons au moment de leur annihilation, α_z la projection sur le plan (Ox, Oz) des angles des directions des photons simultanément émis $\alpha_z = (p_z/mc)$ [2]. L'expérience permet de mesurer $\bar{p}_z$, la valeur moyenne de p_z. Appelons $C(z)$ la courbe de coïncidences que l'on obtiendrait si la fente et la source étaient très fines

$$\bar{z} = \frac{\int_0^\infty z\,C(z)\,dz}{\int_0^\infty C(z)\,dz}, \qquad \bar{\alpha}_z = \frac{\bar{z}}{d} \qquad \text{et} \qquad \bar{p}_z = \bar{\alpha}_z mc = \frac{mc\,\bar{z}}{d};$$

(1) *Comptes rendus*, **231**, 1950, p. 2055.
(2) DE BENEDETTI, *Phys. Rev.*, **77**, 1950, p. 205.

d étant la distance source fente, égale dans nos expériences à une valeur comprise entre 2,40 m et 3,50 m.

De même

$$\overline{p_z^2} = \frac{m^2c^2}{d^2}\overline{z^2}, \qquad \overline{p_z^n} = \frac{m^nc^n}{d^n}\overline{z^n}.$$

Mais expérimentalement on ne peut négliger la largeur e de la fente ni le rayon R de la source et $N(z)$ diffère de $C(z)$. Ce que l'on mesure expérimentalement, c'est $z_0 = \left[\int_0^\infty zN(z)\,dz\right] / \left[\int_0^\infty N(z)\,dz\right]$, mais on peut calculer que l'on a approximativement

$$\bar{z} = z_0 - \frac{4KN(0)}{\int_0^\infty N(z)\,dz}, \qquad \text{avec} \quad K = \frac{\frac{\pi e^2}{96} + \frac{\pi R^2}{16} - \frac{\mu R e^2}{18} - \frac{4}{15}\mu R^3}{\frac{\pi}{2} - \frac{8\mu R}{3}},$$

e, largeur de la fente; R, rayon de la source; μ, coefficient d'absorption pour 0,5 MeV de la substance annihilante.

On trouve de même $\overline{z^2} = \overline{z_0^2} - 8K$; les corrections géométriques ainsi obtenues sont de l'ordre de 5 à 10 %.

On obtient donc une mesure expérimentale de $\bar{p}_z$ ou de $\overline{p_z^2}$. Or, on a démontré aisément que $\overline{p^n} = (n+1)\overline{p_z^n}$.

Soit

$$\bar{p} = 2\bar{p}_z, \qquad \overline{p^2} = \overline{3p_z^2}.$$

En définitive, nous pouvons obtenir une mesure expérimentale des différentes moyennes de p, en particulier de $\bar{p}$ et $\overline{p^2}$.

Une autre série d'expériences a été réalisée en substituant à la source de cuivre des sources de même forme mais constituées d'oxyde de cuivre et de sulfate de cuivre anhydre.

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau ci-dessous

	$\bar{p}$.	$\overline{p^2}$.
Cu	$8{,}4.10^{-3}\,mc$	$9{,}9\ .10^{-5}\,m^2c^2$
CuO	$8{,}5.18^{-3}\,mc$	$9{,}36.10^{-5}\,m^2c^2$
SO_4Cu anhydre	$9{,}6.10^{-3}\,mc$	$12{,}8\ .10^{-5}\,m^2c^2$

Ces résultats sont en bon accord avec les résultats théoriquement prévus par MM. Ambrosino et Des Cloiseaux, mais un peu plus élevés que les résultats expérimentaux obtenus pour le cuivre par Warren et Griffith ([3]).

([3]) *Canadian J. Phys.*, **29**, 1951, p. 325.

OPTIQUE CORPUSCULAIRE. — *Sur l'obtention de faisceaux d'ions pulsés par modulation de la direction de faisceaux continus.* Note de M. **Charles Cassignol**, présentée par M. Frédéric Joliot.

Un dispositif expérimental a été récemment proposé (¹) dans le but de transformer le faisceau continu de particules, fourni par un accélérateur du type Van de Graaff, en un faisceau d'intensité périodiquement pulsée à une valeur élevée. Le principe du fonctionnement est le suivant : à la sortie de l'espace accélérateur, le faisceau d'ions pénètre dans un analyseur magnétique. A l'entrée de l'analyseur, la direction du faisceau est modulée au moyen d'un champ électrique auxiliaire produit par un condensateur de faibles dimensions. Les ions émis à des instants différents ont donc des directions différentes. Les durées de trajet sont aussi différentes et, à la sortie de l'analyseur, si les caractéristiques de la modulation sont reliées convenablement aux paramètres géométriques et physiques du dispositif, les ions se présentent groupés.

L'objet de la présente Note est d'approfondir le comportement et de définir les possibilités et les limitations d'un tel dispositif.

L'analyseur est supposé du type à 180°, le faisceau homogène en énergie et en masse. Soient V et R la vitesse commune et le rayon de courbure commun des trajectoires dans le champ magnétique de l'analyseur. Les aberrations sont supposées négligeables (*figure*).

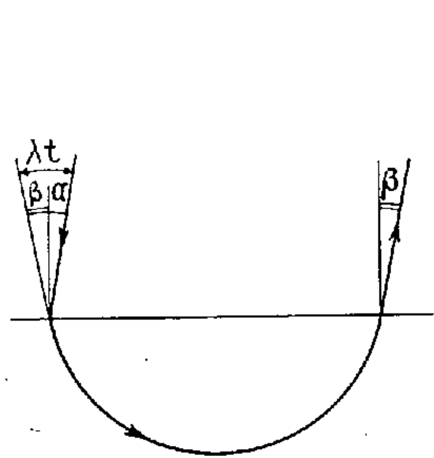


Fig. 1.

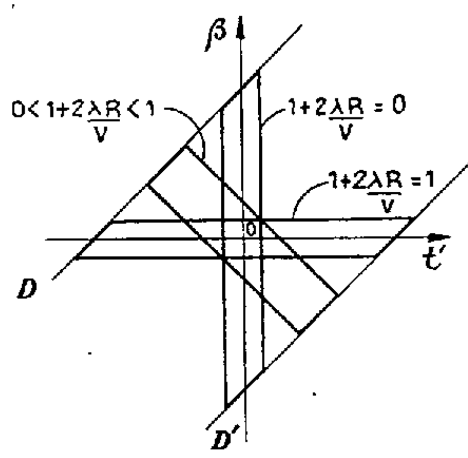


Fig. 2.

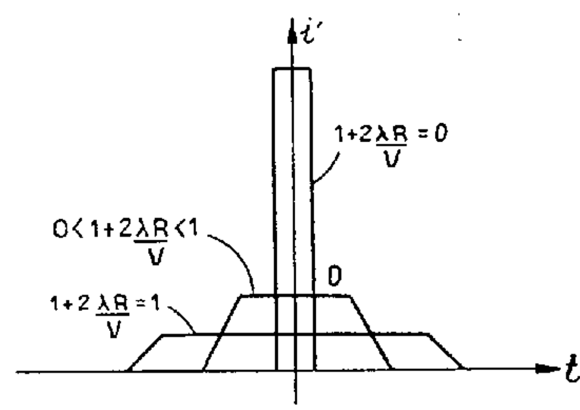


Fig. 3.

Un rayon ionique, incliné de l'angle α sur la verticale avant d'entrer dans l'analyseur, fait avec celle-ci l'angle β après passage dans le condensateur. On a $\beta = \alpha + \lambda t$ en supposant la modulation linéaire en fonction du temps. La particule entrant dans l'analyseur à l'instant t se présente à la sortie au temps t' défini par $t' = t + 2(R/V)\beta$ en négligeant un terme constant additif égal à $(\pi R/V)$.

Nous nous proposons de calculer à tout instant t' l'intensité du courant

(¹) Mobley, *Phys. Rev.*, **88**, 1952, n° **2**, p. 360-361.

ionique sortant de l'analyseur. Considérons l'expression $Q = \sigma \iint d\alpha\, dt$. Elle est égale, moyennant une définition convenable donnée à σ, à la quantité totale d'électricité qui entre dans l'analyseur en une opération. Le domaine d'intégration est un rectangle centré à l'origine des coordonnées ($-\alpha_0 \leqq \alpha \leqq \alpha_0$; $-t_0 \leqq t \leqq t_0$). En admettant que σ ne dépende ni de t, ni de α, on voit immédiatement que $Q = 4\sigma\alpha_0 t_0$ et que l'intensité i est égale à $\sigma \int d\alpha$, soit $2\sigma\alpha_0$.

Exprimons Q en fonction de β et de t'. Le déterminant fonctionnel $D(\beta, t')/D(\alpha, t)$ étant égal à 1, on peut écrire $Q = \sigma \iint d\beta\, dt'$ et l'intensité i' est égale à $\sigma \int d\beta$.

Il reste à déterminer le domaine d'intégration. Le calcul montre que c'est un parallélogramme centré à l'origine des coordonnées et qui, quand λ varie, se déforme de façon qu'un couple de côtés opposés glisse sur deux droites fixes parallèles D et D' en conservant une longueur constante.

L'intensité au temps t' est représentée par la longueur découpée sur l'ordonnée de t' par ce parallélogramme. On voit que sa grandeur ne peut dépasser (mais peut atteindre effectivement) la distance comptée sur une ordonnée quelconque des droites D et D' (*fig.* 2 et 3). On vérifie que le rapport de l'intensité maximum à la sortie à l'intensité à l'entrée est égal au rapport des ouvertures angulaires à la sortie et à l'entrée, l'ouverture angulaire à la sortie étant égale à l'angle maximum de modulation $2\lambda t_0$. Ceci définit les limitations du système.

On voit qu'il sera en général avantageux d'avoir un faisceau incident aussi peu ouvert que possible. Dans ce but, on pourra envisager de former à l'entrée de l'analyseur une image de dimensions transversales relativement grandes, ce qui entraînera la diminution de l'ouverture angulaire.

Le résultat trouvé traduit la conservation de la brillance. Bien que les notions de photométrie soient peu employées en optique corpusculaire, ce simple exemple montre qu'elles pourraient y trouver un champ d'applications intéressant et être étendues aux systèmes dont les caractéristiques varient en fonction du temps.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Influence de la température sur le potentiel normal de l'électrode au calomel.* Note (*) de MM. **Jacques Pouradier** et **Henri Chateau**, présentée par M. Paul Pascal.

Le potentiel normal de l'électrode au calomel a été déterminé à 25° par de nombreux auteurs et les résultats sont généralement en bon accord. F. Müller

(*) Séance du 28 septembre 1953.

et H. Reuther (1) ont effectué des mesures à diverses températures entre 10 et 50° et ont calculé le potentiel normal de l'électrode au calomel à ces températures en se basant sur les coefficients d'activité déterminés par R. Robinson et H. Harned (2).

Ayant eu besoin pour une étude en cours de connaître ce potentiel à 70° nous avons repris à températures plus élevées les mesures de M. Randall et L. E. Young (3) sur la chaîne Ag, ClAg, ClK(m), ClHg, Hg.

La force électromotrice E_t de cette chaîne à la température t est donnée par l'équation

$$(1) \qquad E_t = E_{0,t}^{\text{ClAg}} - \frac{RT}{F} \operatorname{Ln}[\text{Cl}^-] - \left(E_{0,t}^{\text{ClHg}} - \frac{RT}{F} \operatorname{Ln}[\text{Cl}^-] \right) = E_{0,t}^{\text{ClAg}} - E_{0,t}^{\text{ClHg}},$$

où $E_{0,t}^{\text{ClAg}}$ et $E_{0,t}^{\text{ClHg}}$ représentent respectivement les potentiels normaux de l'électrode au chlorure d'argent et au calomel à la température t.

E_t est donc égal à la différence entre les potentiels normaux de ces deux électrodes et est indépendant de l'activité des ions chlorure. Les mesures faites à 25° par Randall et Young et celles effectuées à diverses températures entre 5 et 35° par R. H. Gerke (4) confirment cette indépendance.

Dans ces conditions quelle que soit la concentration de la solution de chlorure de potassium utilisée, le potentiel normal de l'électrode au calomel peut être obtenu en soustrayant E_t du potentiel normal de l'électrode au chlorure d'argent. Celui-ci a été déterminé avec précision à différentes températures (5), (6) et l'on peut représenter ses variations par l'équation

$$(2) \quad E_{0,t}^{\text{ClAg}} = 0,22247 - 6,4450 \cdot 10^{-4}(t-25) - 3,276 \cdot 10^{-6}(t-25)^2 + 8,99 \cdot 10^{-9}(t-25)^3,$$

$E_{0,t}^{\text{ClAg}}$ étant exprimé en volt international. E_t n'ayant été déterminé par Gerke que jusqu'à 40°, nous avons étudié les températures plus élevées et en outre effectué quelques mesures au-dessous de 40° afin de contrôler l'appareillage. Les résultats sont reportés en fonction de la température dans le tableau où chaque valeur correspond à une moyenne d'au moins cinq mesures indépendantes.

La solution était maintenue sous atmosphère d'azote pendant toute la durée des mesures et pour tenir compte d'une souillure éventuelle du calomel, nous avons utilisé successivement trois électrodes au calomel.

Au-dessous de 50° les résultats sont aisément reproductibles, mais la dispersion augmente avec la température ; à 70° la précision est de l'ordre de 0,2 mV.

---

(1) *Ztschr. Elektrochem.*, **49**, 1943, p. 497.
(2) *Chem. Rev.*, **28**, 1941. p. 419.
(3) *J. Amer. chem. Soc.*, **50**, 1928, p. 989.
(4) *J. Amer. chem. Soc.*, **44**, 1922, p. 1684.
(5) H. Harned et R. Ehlers, *J. Amer. chem. Soc.*, **55**, 1933, p. 2179.
(6) D. F. Swinehart, *J. Amer. chem. Soc.*, **74**, 1952, p. 1100.

Une équation empirique représentant la variation de E_t entre 5 et 70° a été déterminée en tenant compte de tous les résultats :

$$(3)\qquad E_t = -0,04550 - 3,390.10^{-4}(t-25) + 6.10^{-9}(t-25)^3.$$

Les valeurs de E_t calculées à partir de cette équation sont reportées dans la colonne 3 du tableau. Dans la colonne 4 sont indiquées les différences entre les valeurs calculées et mesurées. Il est à remarquer que dans l'intervalle de température 20-40°C nos résultats sont systématiquement supérieurs à ceux de Gerke, l'écart étant en moyenne de 0,09 mV. Cette divergence n'a pu être expliquée.

t.	E_t mesuré en mV.	E_t calculé en mV.	Δ en mV.	Référence.
5,00	−38,76	−38,77	−0,01	(1)
14,86	−42,10	−42,07	+0,03	(1)
19,01	−43,39	−43,47	−0,08	–
24,86	−45,49	−45,45	+0,04	(1)
25,80	−45,72	−45,77	−0,05	–
34,96	−48,91	−48,87	+0,04	(1)
39,90	−50,50	−50,52	−0,02	–
40,00	−50,63	−50,57	+0,06	(1)
46,95	−52,95	−52,88	+0,07	–
59,60	−56,85	−56,98	−0,13	–
68,50	−59,92	−59,76	+0,16	–
71,50	−60,61	−60,66	−0,05	–

La combinaison des équations (1), (2), (3) permet d'établir la loi de variation du potentiel normal de l'électrode au calomel en fonction de la température

$$(4)\qquad E_{0,t}^{ClHg} = 0,26797 - 3,055.10^{-4}(t-25) - 3,28.10^{-6}(t-25)^2 + 3,0.10^{-9}(t-25)^3.$$

En considérant les volts absolus cette équation devient

$$(5)\qquad E_{0,t}^{ClHg} = 0,26804 - 3,057.10^{-4}(t-25) - 3,28.10^{-6}(t-25)^2 + 3,0.10^{-9}(t-25)^3.$$

Ces équations qui sont valables jusqu'à 70° sont en bon accord avec l'équation

$$E_{0,t} = 0,2679 - 3,12.10^{-4}(t-25) - 3,38.10^{-6}(t-25)^2 + 7,11.10^{-9}(t-25)^3$$

proposée par Müller et Reuther (1) pour représenter le potentiel normal de l'électrode au calomel jusqu'à 50°.

Dans ces conditions il semble que l'on puisse considérer que les équations (4) et (5) représentent la variation de potentiel normal de l'électrode au calomel jusqu'à 70° avec une précision qui n'est jamais inférieure à 0,3 mV.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Mécanisme de la formation de l'acide nitreux à partir de l'acide nitrique et du bioxyde d'azote*. Note de M. **François-Michel Lang**, Mlle **Thérèse Magdalena** et M. **Jean-Claude Montaigne**, présentée par M. Louis Hackspill.

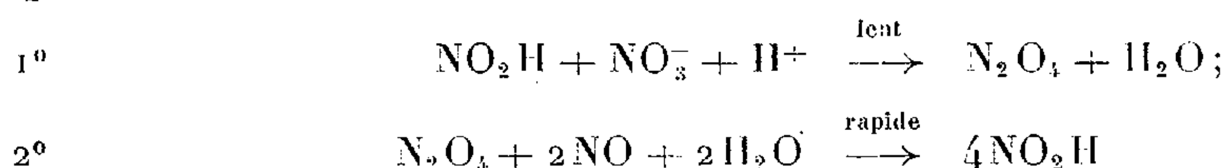
L'étude de l'oxydation de la tétraméthylbenzidine en solution nitrique aqueuse faible : $0,947\,N \leqq [NO_3H] \leqq 1,89\,N$ permet de dégager le mécanisme de formation de l'acide nitreux par action du bioxyde d'azote sur l'acide nitrique. Les résultats concordent avec ceux qu'Abel a obtenus dans le domaine $0,05\,N \leqq [NO_3H] \leqq 0,20\,N$.

En étudiant directement l'action du bioxyde d'azote sur l'acide nitrique en solution aqueuse, $0,05\,N \leqq [NO_3H] \leqq 0,20\,N$, Abel et ses collaborateurs [1] ont constaté, en éliminant la réaction inverse, que la réaction



$$2NO + NO_3H + H_2O \rightarrow 3NO_2H$$

se produisait en réalité en deux stades,

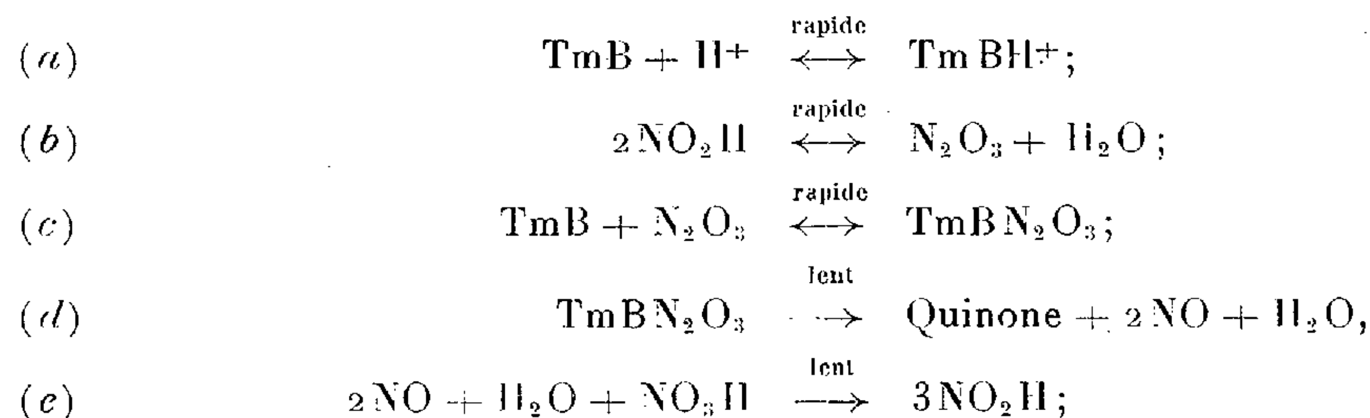


$$1^o \quad NO_2H + NO_3^- + H^+ \xrightarrow{\text{lent}} N_2O_4 + H_2O;$$

$$2^o \quad N_2O_4 + 2NO + 2H_2O \xrightarrow{\text{rapide}} 4NO_2H$$

Ils ont vérifié expérimentalement que $(dNO_2H/dt) = k[NO_2H][NO_3^-][H^+]$, ce qui explique la présence indispensable de l'acide nitreux.

Nos expériences sur l'oxydation de la tétraméthylbenzidine (TmB) en solution nitrique aqueuse faible nous ont amenés à considérer que le phénomène avait lieu suivant la suite des réactions :



$$(a) \quad TmB + H^+ \overset{\text{rapide}}{\longleftrightarrow} TmBH^+;$$

$$(b) \quad 2NO_2H \overset{\text{rapide}}{\longleftrightarrow} N_2O_3 + H_2O;$$

$$(c) \quad TmB + N_2O_3 \overset{\text{rapide}}{\longleftrightarrow} TmBN_2O_3;$$

$$(d) \quad TmBN_2O_3 \xrightarrow{\text{lent}} \text{Quinone} + 2NO + H_2O,$$

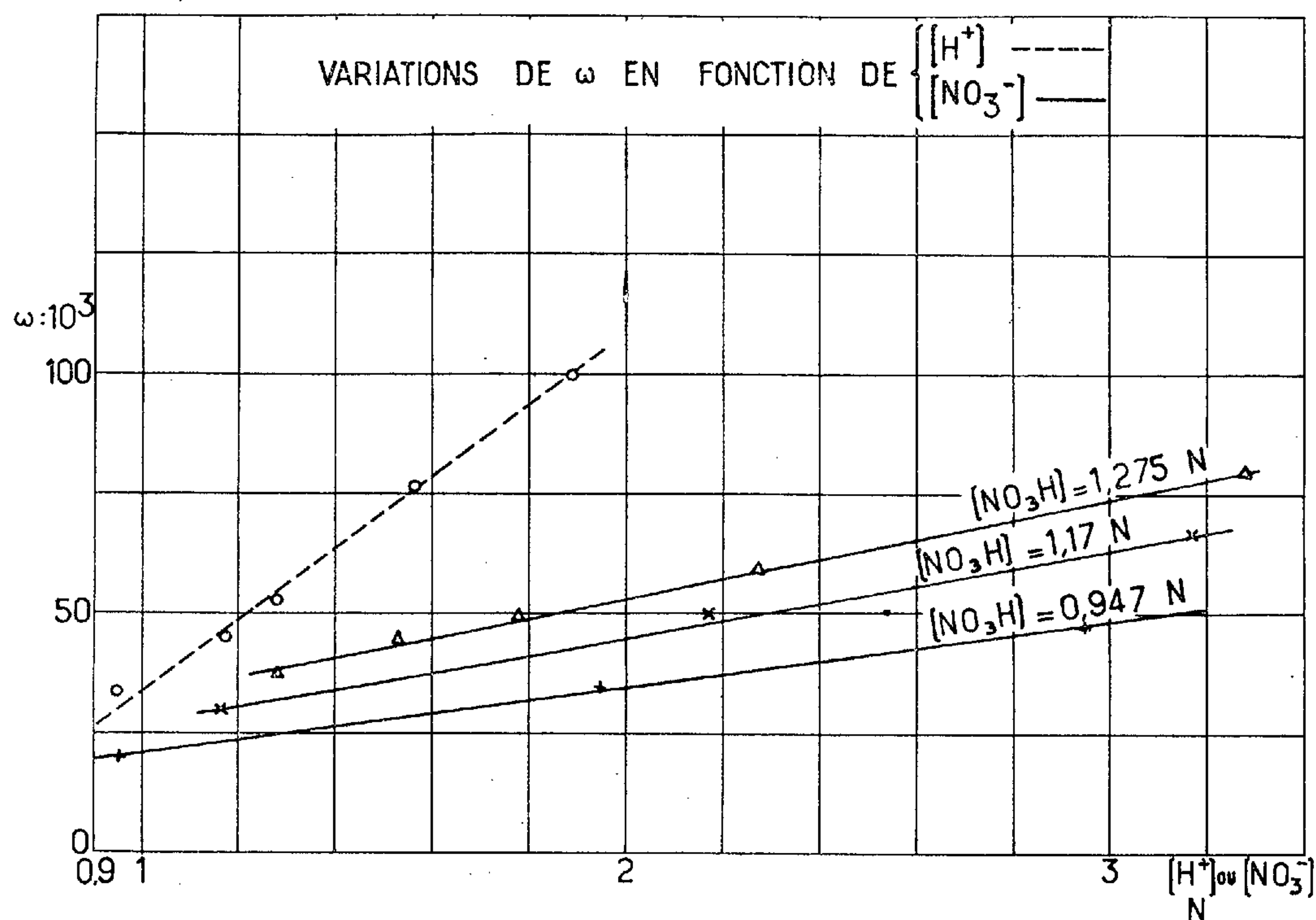
$$(e) \quad 2NO + H_2O + NO_3H \xrightarrow{\text{lent}} 3NO_2H;$$

les réactions (*d*) et (*e*) étant les plus lentes déterminent la vitesse de tout le système.

En opérant à 0°C dans le domaine où la concentration en tétraméthylbenzidine introduite est $\geqq 10.10^{-3}\,M$, celle de l'acide nitreux initial $\geqq 0,1.10^{-3}\,N$ et $0,947\,N \leqq NO_3H \leqq 1,89\,N$, il nous a été possible d'éliminer l'effet de l'équation (*d*). Le même résultat a pu être atteint en faisant varier $[NO_3^-]$ jusqu'à 3,275 N par addition de nitrate, à condition de maintenir $[H^+] \leqq 1,275\,N$.

(1) *Z. Phys. Chem.*, **136**, 1928, p. 134.

Dans ce cas nous avons constaté que la concentration des produits formés (x) en fonction du temps t suivait pendant la majeure partie de la réaction une loi exponentielle $x = x_0 e^{\omega} t$, x_0 étant la concentration initiale en acide nitreux et ω



une constante de vitesse ([2]). Cette constante de vitesse est indépendante de la concentration en tétraméthylbenzidine introduite et vérifie assez exactement la relation :

$$\omega = k[NO_3^-][H^+].$$

Cette constatation nous amène à conclure que l'hypothèse émise par Abel, selon laquelle l'acide nitreux se forme par le jeu des réactions 1° et 2°, est encore valable dans les conditions expérimentales que nous avons adoptées, bien que l'acide nitreux ne soit plus produit de façon directe, mais qu'il provienne ici de toute une série de réactions.

Il est à remarquer que la nature de l'amine n'entre pas en jeu ; des essais actuellement en cours semblent confirmer ce point de vue.

([2]) *Comptes rendus*, **229**, 1948, p. 834 ; **235**, 1952, p. 165.

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Cinétique de décomposition catalytique de la méthyl-4 éthyl-5 heptanol-5 one-3*. Note (*) de MM. **Jacques Émile Dubois** et **Michel Ashworth**, transmise par M. Paul Pascal.

La décomposition par catalyse basique alcaline du cétol de duplication le plus simple, c'est-à-dire du diacétone-alcool, a déjà fait l'objet de nombreuses études cinétiques ([1]).

La méthode généralement employée a été celle de la dilatométrie basée sur la différence de densité entre le cétol (diacétone-alcool : d_4^{25} 0,931) et la cétone formée (acétone : d_4^{25} 0,786).

Nous avons utilisé cette technique pour étudier la cinétique de la décomposition du cétol obtenu par duplication de la diéthylcétone, la méthyl-4 éthyl-5 heptanol-5 one-3.

Les densités de ce cétol et de sa cétone génératrice sont respectivement d_4^{25} 0,923 et d_4^{25} 0,806. La différence entre ces deux valeurs correspond sensiblement au 3/4 de celle du couple diacétone-alcool-acétone et la méthode dilatométrique donne encore dans ces limites de bons résultats.

Nous avons été contraints de choisir un solvant mixte en raison de la solubilité peu élevée du cétol dans l'eau. Notre choix s'est porté, pour différentes raisons techniques, sur un solvant mixte alcool éthylique-eau de densité d_4^{25} 0,8519 (75 % alcool en poids). La concentration du cétol était de 10 % en volume pour toutes les solutions étudiées.

Le choix de ce solvant nous a amenés à étudier cette réaction de décomposition dans un dilatomètre sans robinet, monté dans un thermostat d'une précision supérieure à 0°,01. Les mesures furent effectuées au cathétomètre (précision 0,02 mm). Les constantes de vitesse de la réaction furent calculées par la méthode graphique de Guggenheim ([2]).

Coefficients catalytiques et ordre de la réaction. — Dans le graphique ci-contre, nous avons réuni quelques résultats obtenus à 25° avec des concentrations de soude caustique comprises entre 12.10^{-3} N et 53.10^{-3} N. En portant ainsi les valeurs des logarithmes ($R_2 - R_1$) en fonction du temps t, on obtient les droites de Guggenheim avec une grande précision. La décomposition cétolique est une réaction du premier ordre dont nous étudions le mécanisme probablement unimoléculaire.

A partir de ces droites, nous avons calculé les coefficients catalytiques de vitesse k_c de la réaction qui se trouvent groupés dans le tableau I.

(*) Séance du 21 septembre 1953.

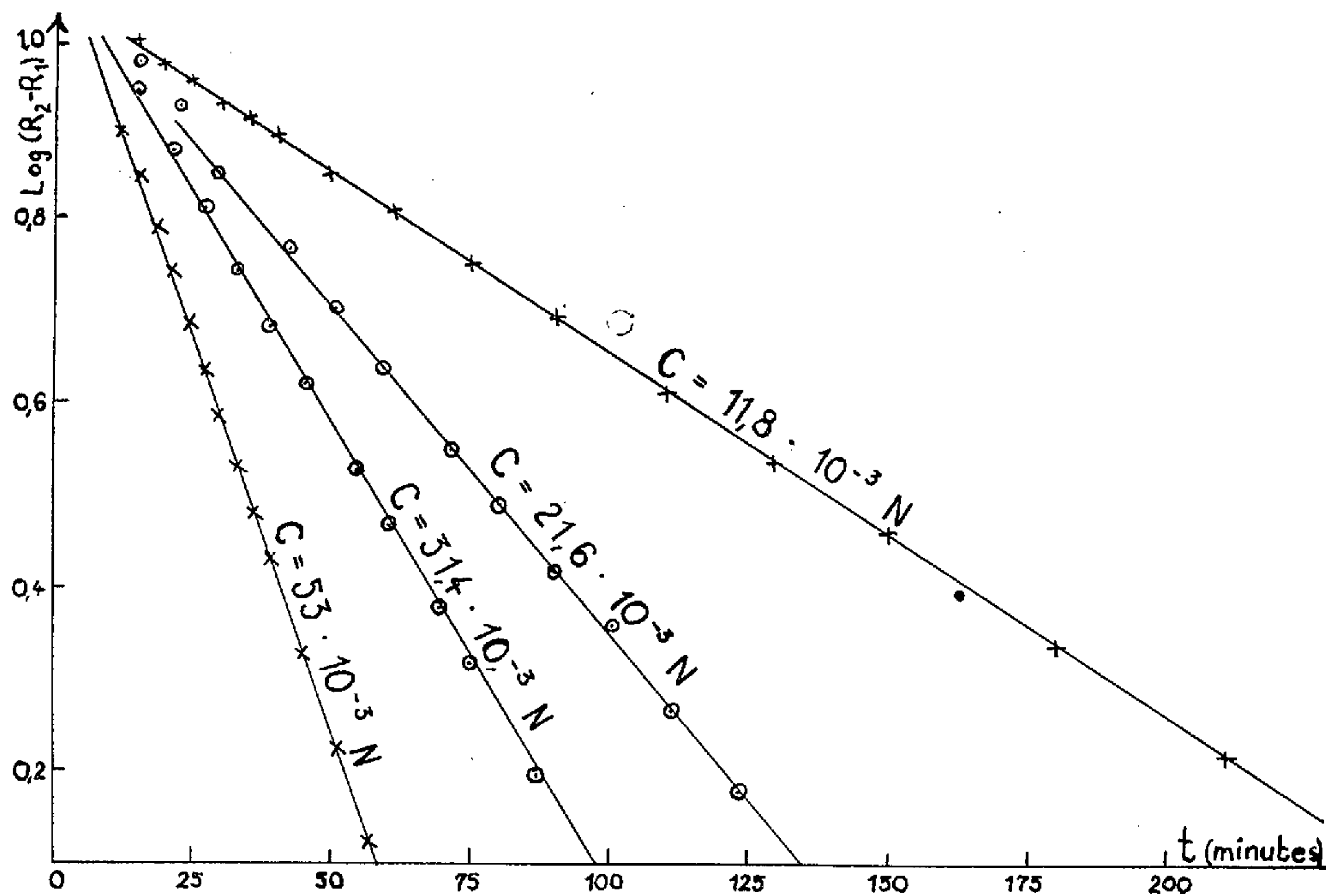
([1]) Å-kerlof, *J. Amer. Chem. Soc.*, 48, 1926, p. 3047; 49, 1927, p. 2955.

([2]) Guggenheim, *Phil. Mag.*, 7, 1926, p. 538.

TABLEAU I.

Concentration en NaOH C.	Coefficient catalytique k_c.	Constante de vitesse $k = \frac{k_c}{C}$.	
$11,8.10^{-3}$ N	$39,5.10^{-4}$	0,335	
21,6 »	71,7 »	0,332	
28,4 »	96,2 »	0,339	
31,4 »	102,2 »	0,326	moyenne
35,8 »	122,4 »	0,341	0,333
36,4 »	125 »	0,344	
46,7 »	151 »	0,323	
53 »	172 »	0,325	

Dans la dernière colonne nous donnons des valeurs expérimentales de la constante de vitesse de la réaction catalysée $k = k_c/C$ dont la moyenne, $k = 0,333$, est un peu supérieure à celle de la décomposition du diacétone-alcool, $k = 0,278$, dans le même solvant.



De plus, la droite $k_c = f(C)$ passe par l'origine, ce qui exclut dans la limite de la précision des résultats (inférieure à 0,5 %) l'hypothèse d'une catalyse générale. La catalyse est strictement provoquée par les ions OH^-.

Effet de la température. — D'autres mesures cinétiques ont été faites à 20, 30, 35 et 40° C. Le tableau II ci-après permet facilement la comparaison des cétols dérivés de l'acétone et de la diéthylcétone (constantes k_1 et k_2.)

TABLEAU II.

Température (°C).	k_2.	k_1.	$\frac{k_2}{k_1}$.
20	0,195	0,160	1,22
25	0,333	0,278	1,20
30	0,560	0,469	1,19
35	0,913	0,796	1,15
40	1,530	1,380	1,11

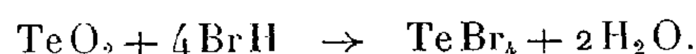
L'étude d'autres cétols fera l'objet de publications ultérieures.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la préparation et les propriétés du tétrabromure de tellure.* Note de M. **Pierre Dupuy**, transmise par M. Paul Pascal.

Par dissolution du bioxyde de tellure dans l'acide bromhydrique, il se forme du tétrabromure de tellure qu'il est possible de précipiter par addition d'acide sulfurique concentré.

Berzelius (1) a obtenu le bromure de tellure tétravalent par action d'un excès de brome sur le tellure; différentes méthodes de purification ont été proposées : chasser le brome par un courant de CO_2 [Brauner (2)], sublimation en atmosphère de brome, cristallisation dans l'acide acétique [Lowry et Dunbrook (3)]. D'autre part Damiens signale que le tétrabromure de tellure se forme en solution aqueuse par action dé l'acide bromhydrique sur l'acide tellureux. C'est à partir de ces solutions aqueuses que nous avons voulu préparer le tétrabromure de tellure.

Préparation des solutions de tétrabromure de tellure. — L'acide bromhydrique, comme l'acide chlorhydrique est sans action sur le tellure, mais réagit sur l'anhydride tellureux TeO_2. Pour obtenir ce dernier il suffit de mettre du tellure en suspension dans de l'acide nitrique concentré, et de diluer avec de l'eau distillée jusqu'à ce que la passivité initiale disparaisse. Ce bioxyde insoluble dans l'acide nitrique dilué, se dissout dans l'acide bromhydrique suivant l'équation



$$TeO_2 + 4BrH \rightarrow TeBr_4 + 2H_2O.$$

cette réaction est réversible mais l'hydrolyse ne commence qu'à partir de $pH = 4,5$ avec précipitation de bioxyde de tellure plus ou moins hydraté. On peut d'ailleurs coupler ces réactions : le tellure est mis en suspension dans l'acide bromhydrique et l'on ajoute de l'acide nitrique goutte à goutte. La

(1) *Ann. Chim. Phys.*, 58, 1835, p. 270

(2) *J. Chem. Soc.*, 55, 1889, p. 382.

(3) *J. Amer. Chem. Soc.*, 44, 1922, p. 614.

réaction d'abord lente devient bientôt très violente. Une deuxième méthode consiste à traiter une solution de tellure tétravalent dans l'acide chlorhydrique par une quantité calculée de bromure de potassium.

Séparation du tétrabromure de tellure. — A la solution acide de tétrabromure de tellure on ajoute lentement et en refroidissant de l'acide sulfurique à 66° Bé. Il se forme un précipité jaune qui est souvent entraîné par des mousses. Ce précipité est filtré sur verre fritté n° 1. Ce produit semble contenir de l'acide sulfurique adsorbé et sa composition est peu constante (Te = 20 à 25 % ; Br = 60 à 70 %). Conservé à l'air ce précipité se décompose en un produit brun.

Traité par l'acide acétique cristallisable il donne une solution jaune orangé et laisse déposer des traces d'un composé blanc cristallin dont la composition est très voisine de celle du sulfate basique de tellure. La solution acétique concentrée au bain-marie laisse déposer un corps jaune orangé. Ce produit séché peut être dissous dans l'éther absolu qui par évaporation laisse déposer de grands prismes transparents jaune foncé, facilement hydrolysables en surface par l'humidité de l'air.

Analyse du produit. — Le tétrabromure de tellure est complètement hydrolysé à partir de pH 4,5. Gilbert Tourné ([4]) a montré que la précipitation de TeO_2 est complète à pH 6. Le tétrabromure de tellure est mis dans l'eau distillée et le pH est ensuite ramené à 6 en présence de rouge de méthyle par addition de soude. Le précipité est filtré et séché pendant 4 h à l'étuve à 150°. Le filtrat et les eaux de lavages sont ensuite acidifiés avec de l'acide nitrique et l'on y dose le brome sous forme de bromure d'argent.

On trouve finalement :

$$Te = 28,5\ \%, \qquad Br = 71,4\ \%.$$

Propriétés du tétrabromure de tellure. — Le produit obtenu est soluble dans l'acide acétique, l'éther et les solutions aqueuses acides de pH inférieur à 4,5. Abandonné à l'air, il s'hydrolyse et donne d'abord une pâte teintée de rose. Chauffé, il se décompose lentement à partir de 280° abandonnant un dépôt de tellure qui s'oxyde rapidement à l'air; sous la pression atmosphérique, il fond en donnant un liquide rouge. Par sublimation sous vide, on obtient de beaux cristaux jaune foncé en forme de prismes très allongés.

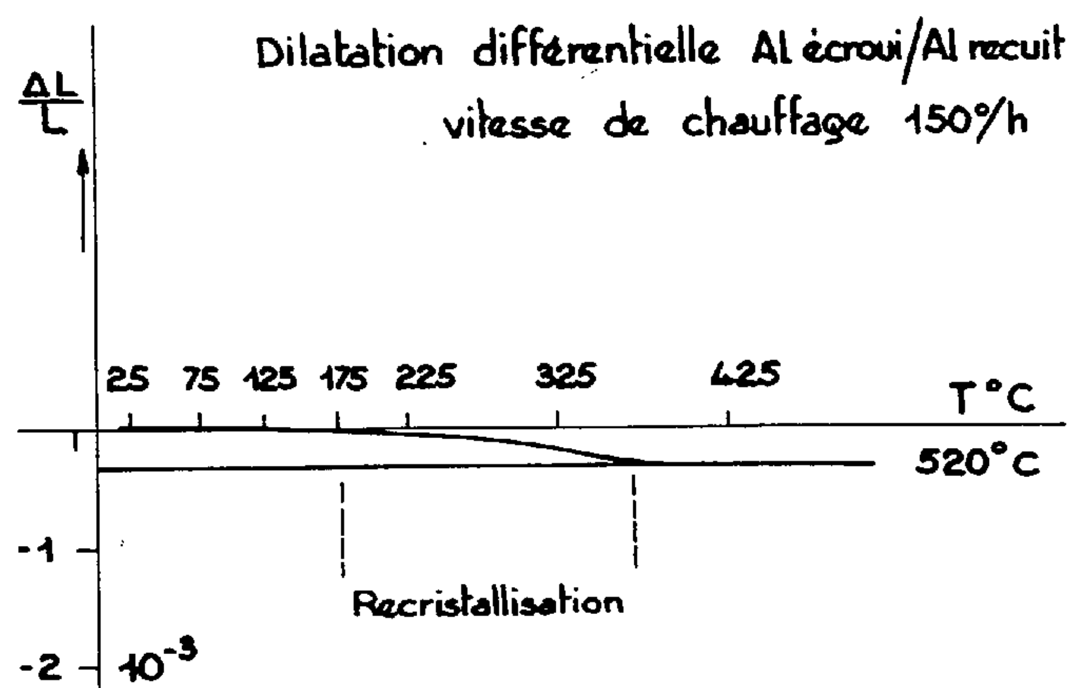
Avec les solutions acides des bromures des métaux alcalins et de nombreuses bases organiques azotées le tétrabromure de tellure fournit des composés colorés facilement cristallisables; nous étudions actuellement leur magnétisme.

([4]) *Diplôme d'études supérieures*, Paris, 1952.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Relations entre certaines propriétés physiques des métaux écrouis et les cavités submicroscopiques qu'ils contiennent.* Note de M. **Jean Blin**, présentée par M. Pierre Chevenard.

Dans une Note précédente (¹) M. Guinier et moi avons montré que les effets d'une déformation plastique sur la diffusion centrale des rayons X peuvent s'interpréter par l'hypothèse de cavités submicroscopiques au sein des métaux écrouis. La présente Note compare les déductions de cette hypothèse avec les résultats de l'expérience pour d'autres propriétés physiques.

Au moyen du dilatomètre différentiel (²) il est facile d'évaluer la variation $\Delta V/V$ du volume spécifique, tandis qu'on peut la calculer à partir de la diffusion des rayons X. Les deux nombres, du même ordre de grandeur, viennent en concordance si l'on suppose des cavités applaties et non pas sphériques.



Quant à la chaleur dégagée au recuit d'un métal écroui, dont Clarebrough (³) a montré le caractère discontinu, désignons par ΔQ celle qui correspond à la recristallisation. Si nous relions ΔQ à l'énergie superficielle des cavités qui disparaissent, il est possible d'en déduire la surface totale S connaissant la valeur γ de cette énergie par unité de surface à la température de recristallisation. En fait, il est physiquement plus significatif de considérer le quotient $\Delta V/S$ relatif à un écrouissage déterminé.

Cette grandeur doit être en rapport avec les dimensions linéaires des trous si nos hypothèses sont justifiées. Le calcul de $\Delta V/S$ est possible pour le cuivre (tableau I); pour ΔQ, nous adoptons les résultats de Clarebrough qui a

(¹) J. Blin et A. Guinier, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 2150.

(²) P. Chevenard, *Revue de Métallurgie*, 1917, p. 637.

(³) Clarebrough and others, *Proc. Roy. Soc.*, A, 215, 1952, p. 507.

déterminé cette grandeur en fonction du coefficient de torsion ND/L : pour ΔV/V nous utilisons les résultats de C. G. Maier ([4]) qui a opéré dans les mêmes conditions. Nous indiquons également les résultats que l'on obtiendrait en adoptant pour ΔQ les valeurs fournies par G. I. Taylor et H. Quinney ([5]) qui, d'après l'ensemble des mesures faites, semblent être des valeurs par excès. ΔV/V et ΔQ se trouvant être proportionnels à ND/L pour toutes ces mesures, le fait de considérer le quotient ΔV/S élimine l'influence de ND/L qui est une mesure du degré d'écrouissage. Pour γ, nous adoptons les valeurs de Udin ([6]).

$\frac{\Delta V}{V}$	ΔQ	$\frac{\Delta V}{S}$
Maier	Clarebrough	$3{,}5 \cdot 10^{-8}$
Maier	Taylor et Quinney	$0{,}6 \cdot 10^{-8}$
Diffusion des Rayons X		$3{,}2 \cdot 10^{-8}$

Les valeurs de ΔV/V et ΔQ ne correspondant pas aux mêmes échantillons, il n'y a pas lieu de s'attendre à mieux qu'à l'accord des ordres de grandeur. Néanmoins, une coïncidence fortuite entre les résultats d'expériences aussi distinctes semble peu probable.

Il semble donc y avoir peu de doutes quant à l'existence de cavités dans la masse d'un cristal métallique écroui.

On peut se demander pourquoi les trous formés au cours de l'écrouissage ne se sont pas refermés pour éviter une accumulation d'énergie superficielle. Il est possible de comparer l'énergie élastique d'une dislocation circulaire, dont le vecteur de Burgers $\vec{b}$ serait perpendiculaire au plan du cercle, et l'énergie superficielle de la cavité qui y correspond. Un calcul approché, effectué à l'aide des formules de Burgers ([7]), montre que pour le cuivre l'énergie superficielle d'un trou cylindrique de rayon $R = 13$ Å et de hauteur $b = 6{,}2$ Å (c'est-à-dire trois fois la distance des plans (111) est inférieure à celle de la dislocation. Un trou de même épaisseur mais de diamètre supérieur se referme. Ces trous correspondent à un rayon de giration de 12 Å. Or, dans les feuilles laminées, nous avons trouvé des trous de taille assez uniforme et de 8 Å de rayon de giration. La différence entre la limite supérieure de 12 Å et la valeur moyenne

---

([4]) *Trans. A. I. M. E.*, 1936, p. 122.

([5]) *Proc. Roy. Soc.*, **143**, A, 1934, p. 307.

([6]) Udin, Schaler et Wulf, *J. Metals*, 1949, p. 186.

([7]) *Proc. Acad. Sc. Amst.*, **42**, 1939, p. 293.

observée de 8 Å est surtout due à l'assimilation du cuivre à un milieu isotrope (le cuivre présente en effet une anisotropie élastique très marquée). Le calcul indique par ailleurs que les trous se développent tout d'abord sous une forme pseudo-sphérique; un petit élément plan de lacune ne peut en effet subsister dès qu'il atteint une taille appréciable. C'est ensuite seulement qu'ils prennent la forme aplatie dont il a été parlé.

Les trous, qui correspondent à des valeurs b supérieures à 6,2 Å, ont des rayons de giration relativement plus grands (25 Å pour $b = 8,3$ Å). Ils sont présents dans les feuilles étirées mais rares dans les laminées. Quant à ceux dont la forme est pseudo-sphérique, le procédé employé ne permet pas de les étudier.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Recherches sur les hypochlorites d'alcoyle.* Note (*) MM. **Léon Denivelle**, **Roland Fort** et **Jean Favre**, présentée par M. Marcel Delépine.

Méthode permettant de préparer et d'isoler les hypochlorites d'alcools à hauts poids moléculaires. Caractéristiques des spectres infrarouges des hypochlorites d'alcoyle.

Les hypochlorites d'alcoyle décrits jusqu'à ce jour dérivent des alcools de C_1 à C_5; ils ont été préparés d'après la technique de Sandmeyer ([1]) modifiée dans ses détails par divers auteurs et dont le principe est de faire agir du chlore sur la solution aqueuse alcaline de l'alcool.

Cherchant à préparer et à isoler des hypochlorites dérivant d'alcools à poids moléculaires élevés, auxquels la méthode précédente n'est pas applicable à cause de leur faible solubilité dans l'eau, nous avons repris des expériences de M. C. Taylor et Mc Mullin ([2]) qui ont obtenu des solutions diluées d'hypochlorites dans CCl_4, par action de solutions d'acides hypochloreux dans l'eau sur des solutions d'alcools dans CCl_4. Nous avons examiné de nombreux solvants et reconnu que, parmi eux, le fréon I ($CFCl_3$, E_{760} 25°) est particulièrement avantageux car il permet de préparer des solutions concentrées à partir desquelles peuvent être isolés des hypochlorites, mêmes très fragiles.

Il s'agit là d'une technique donnant accès aussi bien aux hypochlorites d'alcoyle légers, déjà décrits, qu'à ceux d'alcoyle lourds et d'aralcoyle jusqu'alors inconnus.

Mode de préparation. — Une solution demi-molaire d'alcool dans le fréon I, refroidie entre 0 et 10°, est agitée avec une solution aqueuse d'HOCl à 0,4 mol/g par litre, exempte de chlore libre. Le fréon, chargé d'hypochlorite, se sépare de la couche aqueuse par décan-

---

(*) Séance du 21 septembre 1953.

([1]) *Ber.*, **18**, 1885, p. 1768; **19**, 1886, p. 859.

([2]) M. C. Taylor, Mc Mullin et C. A. Gammal, *J. Amer. Chem. Soc.*, **47**, 1925, p. 395.

tation; il est lavé par une solution 5 % de CO_3NaH puis séché sur SO_4Na_2 anh. Après élimination du fréon sous vide à 0°, il reste des produits jaunes titrant couramment 99 % d'ester. Quelques-uns de ces esters supportent une distillation fractionnée sous-vide.

	Teneur en Cl actif %		Stabilité des esters.	
Hypochlorites.	calculé.	trouvé.	Stable au-dessous de	Produits de décomposition.
Heptyle tert. $C_7H_{15}OCl$ $(C_2H_5)_3{=}C{-}OCl$......	47,2	47,0	+70°	Diéthylcétone et chlorure d'éthyle
Benzyle C_7H_7OCl........	49,8	49,7	0	C_6H_5CHO
Phényléthyle C_8H_9OCl...	45,3	45,3	+10	$C_6H_5CH_2CHO$

Nous avons par ailleurs, étudié les spectres d'absorption dans l'infrarouge, de 2 à 15 μ, de nombreux hypochlorites d'alcoyle, comparativement à ceux des alcools correspondants. Nous avons observé dans les spectres des hypochlorites, la disparition des bandes dues au groupe OH à 3 650 cm⁻¹ et celles dues à la vibration d'élongation du groupe $>C{-}O$ comprises en 1 034 et 912 cm^{-1}. Par contre, nous avons noté l'apparition :

1° d'une bande d'intensité moyenne située vers 689 cm^{-1}, très stable en position, et que nous attribuons à la vibration d'élongation OCl; il convient de rapprocher de cette valeur la fréquence 713 cm^{-1}, attribuée par Kujumzelis [3] à la liaison O—Cl dans l'ion ClO^-, d'après l'étude du spectre Raman de l'hypochlorite de sodium;

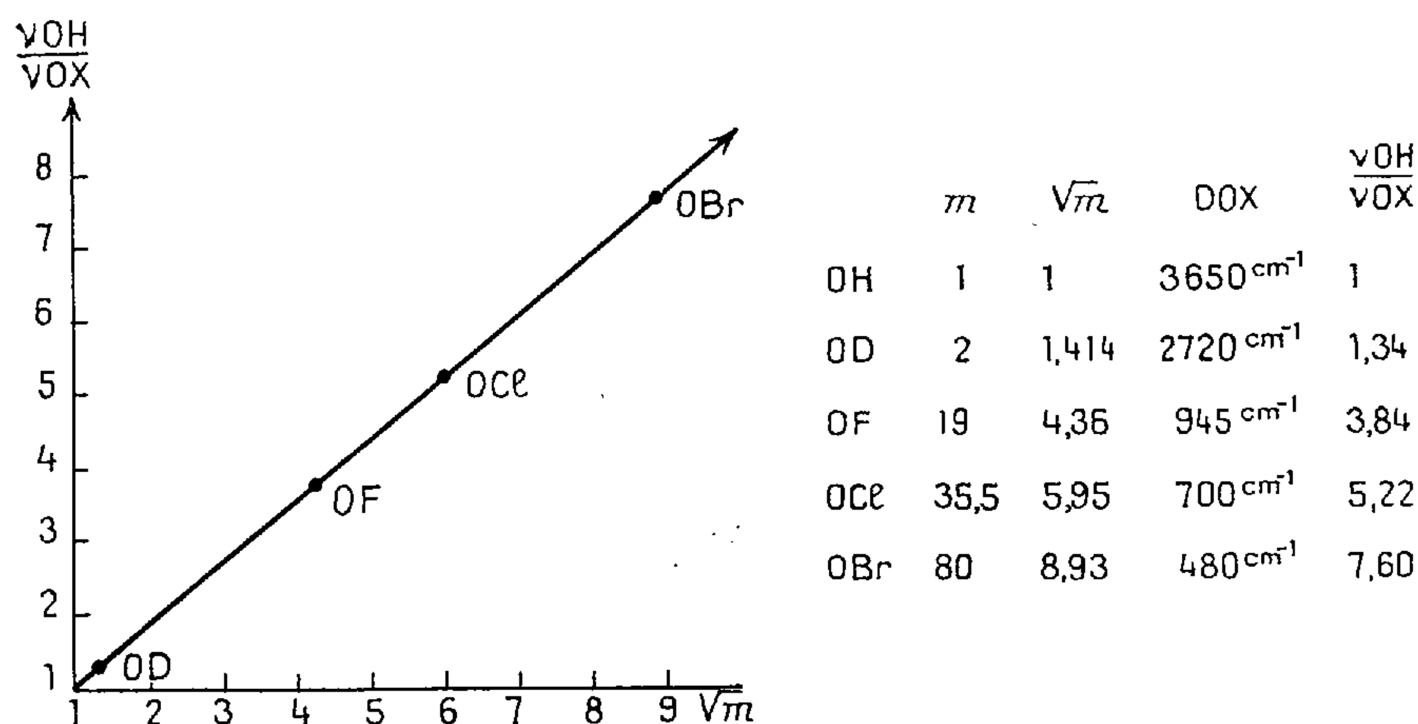
2° d'une bande beaucoup plus intense, dont la position varie avec la nature du radical alcoolique, entre 986 et 840 cm^{-1}; nous l'attribuons à une vibration du groupe $>C{-}O$ dont la fréquence se trouve abaissée par rapport à celle de l'alcool à cause de la masse plus grande de l'atome fixé à l'oxygène. Les positions de ces bandes sont exprimées en cm^{-1} pour divers hypochlorites.

	Méthyl.	But. tert.	Am. tert.	Heptyl. tert.
Vibration —O—Cl.........	689	689	680	684
Vibration $>C{-}O$..........	986	843	840	880

Par un calcul approché, s'inspirant de la règle des déplacements isotopiques, nous avons pu évaluer la région dans laquelle doit être située la fréquence de vibration d'élongation d'un radical OX, dans lequel un atome X quelconque, de poids atomique croissant est fixé à l'oxygène. Si nous examinons la variation du rapport des fréquences ν_{OH}/ν_{OX} en fonction de la racine carrée du rapport des masses de l'atome X et de l'atome d'hydrogène $\sqrt{m_X/m_H}$, nous constatons en

([3]) *Phys. Z.*, **39**, 1938, p. 665.

utilisant les valeurs connues pour les fréquences dûes à —OH à 3650 cm^{-1} dans CH_3OH (4), à —OD à 2720 cm^{-1} dans CH_3OD (4) et à —OF à 945 cm^{-1} dans CF_3OF (5), que la représentation graphique est linéaire.

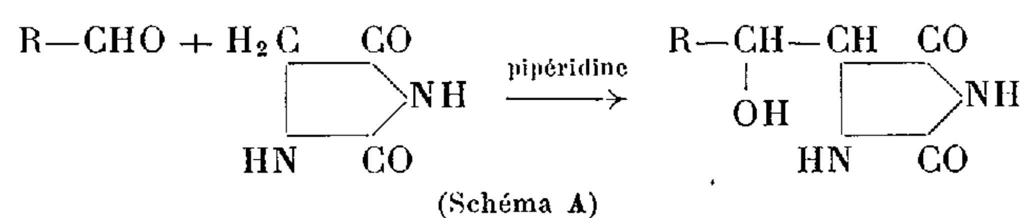


	m	√m	νOX	νOH/νOX
OH	1	1	3650 cm^{-1}	1
OD	2	1,414	2720 cm^{-1}	1,34
OF	19	4,36	945 cm^{-1}	3,84
OCl	35,5	5,95	700 cm^{-1}	5,22
OBr	80	8,93	480 cm^{-1}	7,60

Si alors, nous extrapolons pour —OCl, il est remarquable de constater que la valeur de 700 cm^{-1} obtenue par ce calcul approché, est en excellent accord avec nos résultats expérimentaux (689 cm^{-1}).

CHIMIE ORGANIQUE. — *Stéréochimie des β-phényl-sérines. Configuration des aldols-hydantoïnes de la β-phényl-sérine.* Note (*) de Mlle **Denise Billet**, présentée par M. Marcel Delépine.

La condensation entre les aldéhydes aromatiques et l'hydantoïne, en présence d'un catalyseur tel que la pipéridine ou la tri-éthylamine, permet de préparer l'aldol à cycle hydantoïnique



(Schéma A)

Il se forme, dans ces conditions, un mélange de deux hydantoïnes isomères *thréo* et *érythro* ou *allo*, qu'il est possible de séparer par cristallisation fractionnée, en utilisant les différentes solubilités dans l'eau. La préparation de ces aldols a été décrite récemment pour la première fois par Phillips et

(4) G. Herzberg, *Infra-red and Raman Spectra*, New-York, 1947.

(5) Lageman, Jones et Weltz, *J. Chem. Phys.*, 20, 1952, p. 1768.

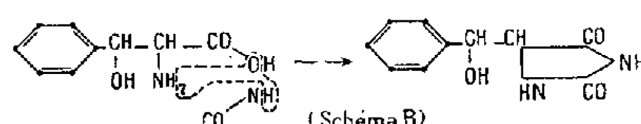
(*) Séance du 28 septembre 1953.

Murphy [1]. Ces auteurs ont obtenu, pour l'aldéhyde benzoïque, les deux aldols stéréoisomères mais n'ont pas déterminé la configuration respective.

Nous avons pensé effectuer la synthèse de ces hydantoïnes par une voie différente qui permettrait, en même temps, d'assigner une configuration aux substances préparées antérieurement selon la réaction (A).

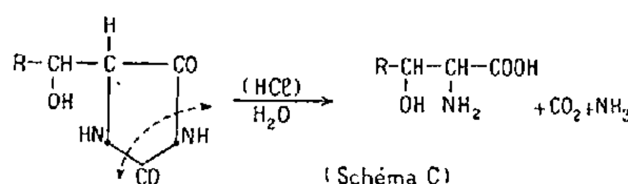
Pour cela, nous avons condensé la phényl-sérine, sous ses deux formes stéréoisomères, avec le cyanate de potassium. L'isomère *thréo*, dont la configuration avait été établie par nous en 1950 [2] et confirmée ensuite par de nombreux auteurs, nous a permis d'obtenir une substance ne présentant plus de coloration avec la ninhydrine, fondant à 187° et qui a pu être identifiée avec un des aldols décrits par Phillips et Murphy.

Quant à l'isomère *érythro* de la phénylsérine, que nous avons préparé selon la technique récemment décrite par Shaw et Fox [3], il nous a conduit à un produit isomère du précédent et présentant un point de fusion de 212°, nombre correspondant à celui indiqué par les auteurs américains. La réaction peut être représentée selon :



Cette réaction permet d'établir que l'aldol dont le point de fusion est le plus élevé, possède la configuration *érythro* tandis que celui qui fond le plus bas appartient à la série *thréo*.

Cette possibilité de formation d'hydantoïnes présentant un groupe hydroxy à un emplacement favorable est susceptible d'ouvrir la voie d'une nouvelle méthode de synthèse des acides β-oxyaminés qui peuvent prendre naissance par hydrolyse chlorhydrique selon le schéma C.



Nous nous proposons d'étudier la généralité de cette réaction, en particulier dans le domaine de la β-phényl-sérine, dont l'isomère *allo* ou *érythro* a suscité des difficultés [4] et dans celui de la para-nitro-phényl-sérine.

Partie expérimentale. — *(α-hydroxy-benzyl)-5 hydantoïne*. — 5 g de *thréo* β-phénylsérine et 2,5 g de cyanate de potassium sont dissous dans 50 cm³ d'eau

(1) *J. Org. Chem.*, **16**, 1951, 2, p. 954.

(2) D. Billet, *Comptes rendus*, **230**, 1950, p. 1074.

(3) *J. Amer. Chem. Soc.*, **75**, 1953, p. 3421.

(4) M. Viscontini, E. Fuchs, *Helv.*, **36**, 1953, p. 661.

et évaporés dans une capsule au bain-marie; la masse solide, reprise par ClH à 10 % est soumise à l'ébullition à reflux pendant un quart d'heure. Par refroidissement, des cristaux se forment qui sont recristallisés deux fois dans l'eau.

Isomère thréo. — F 187°; pas d'abaissement avec le même produit, préparé à partir de l'aldéhyde et décrit comme le composé à bas point de fusion. Abaissement du point de fusion après mélange avec le composé à haut point de fusion. *Analyse :* $C_{10}H_{10}O_3N_2$, calculé %, C 58,5; H 4,85; N 13,6; trouvé %, C 58,23; H 4,88; N 13,53.

Isomère érythro. — La technique est celle indiquée plus haut. F 212°. Pas d'abaissement observé avec le même produit préparé à partir de l'aldéhyde et décrit comme le composé à haut point de fusion. Abaissement du point de fusion par mélange avec le composé à bas point de fusion. *Analyse :* C % 58,38; H % 5,05 et N % 13,53.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude de la stabilité des ions carboniums en fonction de leur structure. IV. Désamination nitreuse des composés aminés juxtanucléaires dans la série cyclopentanique.* Note (*) de Mme **Irène Elphimoff-Felkin** et Mlle **Bianca Tchoubar**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les facteurs structuraux qui sont suffisants pour empêcher l'extension de cycle en série cyclohexanique ne le sont plus en série cyclopentanique. Ceci montre que la perte d'énergie libre qui accompagne la transformation de cycles $C_5 \rightarrow C_6$ est beaucoup plus importante que celle qui correspond au passage de cycle en C_6 au cycle en C_7.

Dans nos travaux antérieurs nous avons mis en évidence quelques faits relatifs à l'influence exercée par la structure moléculaire sur le processus de la désamination nitreuse des composés aminés cyclohexaniques juxtanucléaires (I, $n = 6$, X = H ou OH; R = alcoyle ou aryle) [1], [2], [3]. Nous avons montré notamment que la présence sur le carbone α d'un radical aliphatique et surtout d'un radical aromatique contribue à stabiliser la structure carbonée du composé initial tandis que celle de l'hydroxyle sur le carbone β (X = OH) favorise par contre l'extension du cycle. Pour expliquer le rôle joué par ces différents substituants, nous nous sommes basées sur l'hypothèse selon laquelle la désamination nitreuse des composés (I) en milieu hydroacétique comporte le passage par un ion carbonium (A) lequel est susceptible de se transformer en un ion (B); la stabilité relative de ces deux ions est responsable du fait que

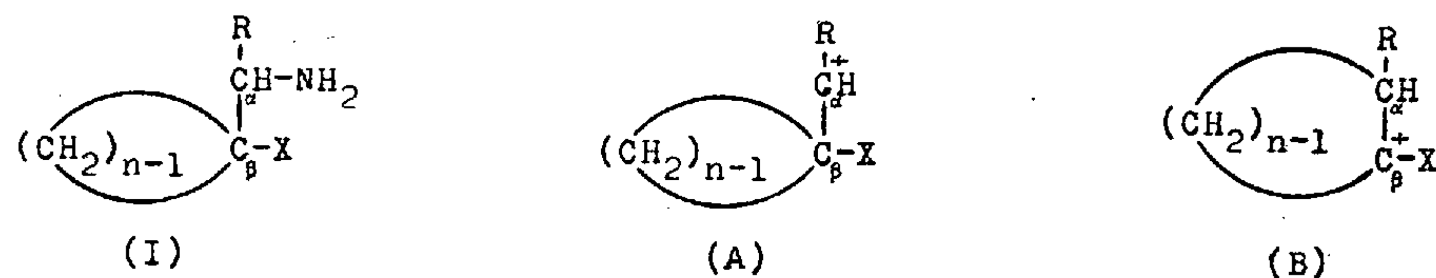
(*) Séance du 28 septembre 1953.

[1] Mme I. Elphimoff-Felkin et Mlle B. Tchoubar, *Comptes rendus*, **231**, 1950, p. 1314.

[2] Mme I. Elphimoff-Felkin et Mlle B. Tchoubar, *Comptes rendus*, **233**, 1951, p. 596.

[3] Mme I. Elphimoff-Felkin et Mlle B. Tchoubar, *Comptes rendus*, **233**, 1951, p. 964.

la désamination s'effectue avec ou sans extension de cycle, la structure du composé final étant celle de l'ion le plus stable.



Lorsque R est un aryle, l'ion (A) est stabilisé par conjugaison de la charge positive avec le noyau aromatique d'où empêchement d'extension de cycle aussi bien dans le cas des amines (X = H) que dans celui des amino-alcools (X = OH) [1], [2]. Lorsque R = CH_3, la stabilisation de l'ion (A) par l'effet Baker-Nathan n'est suffisante que pour entraver l'extension de cycle dans le cas de l'amine (X = H) [4], [8]; elle ne l'est plus, par contre, pour l'amino-alcool (X = OH) [3]. Dans ce cas, la structure de l'ion (B) est plus avantageuse que celle de l'ion (A), grâce à l'interaction des électrons non partagés de l'hydroxyle et de la charge positive du C_β de sorte que l'extension de cycle a lieu. Cette explication, bien qu'appuyée par la suite par des considérations théoriques [5], n'épuise pas cependant tous les facteurs structuraux susceptibles d'influencer le déroulement d'une désamination nitreuse : il était à prévoir que la configuration électronique des ions (A) et (B) n'est pas l'unique facteur dont dépend la stabilité relative de ces ions. Il est bien connu en effet que dans de nombreuses réactions susceptibles de conduire à une extension de cycle, la nature de celui-ci exerce une influence primordiale sur le résultat de la réaction [6].

C'est pourquoi nous avons effectué, dans le présent travail, la comparaison entre les composés aminés cyclohexaniques ($n = 6$) et les composés correspondants de la série cyclopentanique ($n = 5$), du point de vue de leur comportement respectif lors de la désamination nitreuse. Les résultats de cette comparaison qui sont consignés dans le tableau ci-après, montrent que la stabilisation de l'ion (A) par le radical R, même lorsque celui-ci est un aryle, est beaucoup moins marquée dans la série cyclopentanique ($n = 5$) que dans la série cyclohexanique ($n = 6$) puisque l'amino-alcool (I, $n = 5$, X = OH, R = C_6H_5) se désamine en donnant lieu à 50 % d'extension du cycle. En d'autres termes, les facteurs qui sont suffisants pour empêcher l'extension de cycle dans la série cyclohexanique ne le sont pas toujours dans la série cyclopentanique (tableau 2e et 3e ligne).

---

(4) JACQUIER et ZAGDOUN, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **19**, 1952, p. 699.
(5) J.-J. JENNEN, *Comptes rendus*, **234**, 1952, p. 961.
(6) Mlle B. TCHOUBAR, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **18** 1951, p. C. 44.

	Extension de cycle (%).			
	Amines (X = H).		Aminoalcools (X = OH).	
	$n = 5$.	$n = 6$.	$n = 5$.	$n = 6$.
R = H............	60 [7]	50–60 [9]	environ 75	60
» CH_3..........	30 [8]	0 [3], [8]	» 70	55–60
» C_6H_5.........	0 [8]	0	» 50	0

Les produits résultant de l'extension de cycle sont des alcools lorsque X = H et des cétones lorsque X = OH.

Ces résultats semblent indiquer que, contrairement à ce qui se passe lors d'un passage de cycle en C_6 au cycle en C_7, la perte d'énergie libre qui accompagne la transformation d'un cycle en C_5 rigide, en un cycle en C_6 qui ne l'est pas, est considérable puisqu'elle suffit dans certains cas à compenser un effet stabilisant aussi important que celui dû à la conjugaison de la charge positive avec le noyau aromatique.

Il s'ensuit que la stabilité relative des ions (A) et (B) est fonction, tant de la configuration électronique que de la structure géométrique de ces ions, et notamment de leur rigidité respective [10].

Le phényl (hydroxy-1 cyclopentyl) amino méthane (F 91°) et le méthyl (hydroxy-1 cyclopentyl) amino méthane (chlorhydrate F 170°) sont obtenus d'après la méthode déjà décrite par l'une de nous [11].

La désamination du premier conduit à un mélange en proportions sensiblement égales de phényl-2 cyclohexanone et de phényl (hydroxy-1 cyclopentyl) méthanol (F 80°); celle du deuxième, à la méthyl-2 cyclohexanone.

Le phényl cyclopentyl aminométhane ($É_{35}$ 156°) préparé par hydrogénation dans l'acide acétique en présence de PtO_2 de l'oxime correspondante donne par désamination le cyclopentyl phényl méthanol.

Ce dernier a été identifié par oxydation en cétone correspondante qui, à son tour, a été identifiée à la phényl cyclopentyl cétone de synthèse (Friedel et Craft) ($É_8$ 126°, oxime 130°).

---

(7) Wallach, *Lieb. Ann.*, 353, 1907, p. 325.

(8) A. S. Smith et D. R. Haer, *Abstr. of. Papers*, 122 *nd Meeting Amer. Chem. Soc.*, 1952, p. 35 M.

(9) Demianow, *J. Russe Phys. Chim.*, 36, 1904, p. 166.

(10) On sait en effet que le passage d'une structure à une structure moins rigide correspond à l'augmentation de l'entropie et par conséquent à la diminution de l'énergie libre du système.

(11) Mme I. Elphimoff-Felkin, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 387.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'isomérie des acides camphane carboniques.* Note de (*) MM. **Gustave Vavon** † et **Marcel de Botton**, présentée par M. Marcel Delépine.

Dans une précédente Note (1), nous avons montré que l'on devait vraisemblablement abandonner l'idée de l'existence d'un troisième isomère de l'acide camphane carbonique, variété nouvelle non prévisible par la stéréochimie. Dans la Note présente nous décrivons quelques essais qui confirment complètement ce point : la forme bornylique cristallisée en aiguilles n'est en réalité qu'une association moléculaire des deux formes bornylique et isobornylique.

Analyse thermique. — Nous avons tracé le diagramme de fusion des mélanges d'acide camphane carbonique (forme bornylique cristallisée en prismes) et d'acide isocamphane carbonique (forme isobornylique). Des composés purifiés au maximum ont été utilisés : acide camphane carbonique cristallisé en prismes : F 82-82°,5, $[\alpha] - 17°,3$ (2), (3); acide isocamphane carbonique : F 79-79°,5, $[\alpha] + 61°,5$.

Les points de fusion commençante et finissante ont été déterminés sur 0,02 à 0,04 g de mélanges en proportions variables des deux constituants, préalablement rendus homogènes par fusion. Ces mesures ont été faites en tubes capillaires au bloc métallique, l'élévation de température étant de 1°C/mn. Chaque point a été déterminé un grand nombre de fois. Les résultats sont représentés dans le diagramme ci-après.

Ce diagramme présente deux points eutectiques très nets B et D, et un point indifférent C qui correspond à une association entre 3 à 4 mol d'acide camphane carbonique et 1 mol d'acide isocamphane carbonique. L'eutectique B correspond exactement au corps cristallisé en aiguilles décrit par Rivière avec $[\alpha] - 8°$; c'est l'eutectique de l'acide camphane carbonique pur (prismes) et de la combinaison C.

Remarque. — L'eutectique D correspond au mélange que l'on obtient en général après carbonatation du magnésien du chlorhydrate de pinène non isomérisé et cristallisation de l'acide brut obtenu. Il contient 60 % d'acide camphane carbonique et 40 % d'acide isocamphane carbonique : $[\alpha] + 14°,2$. (Une carbonatation prolongée du magnésien permet d'atteindre $[\alpha] + 20$ à $+ 22°$.)

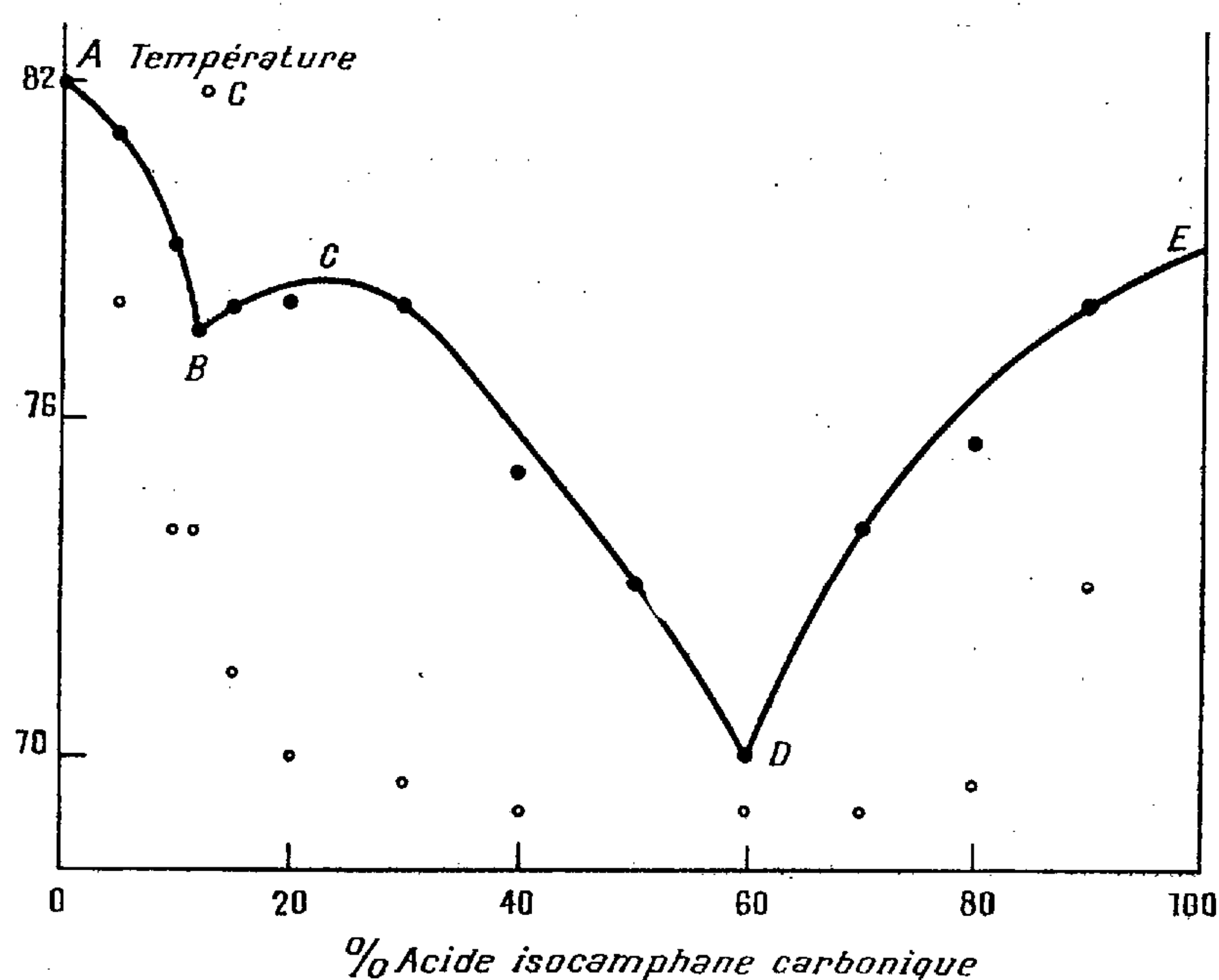
(*) Séance du 15 juillet 1953.

(1) G. Vavon et M. de Botton, *Comptes rendus*, **236**, 1953, p. 290.

(2) Les $[\alpha]$ ont été pris à C 0,05 pour λ 578, dans le benzène.

(3) Nous avions indiqué précédemment des pouvoirs rotatoires légèrement inférieurs; une purification plus complète à l'aide de la menthylamine a conduit en définitive aux valeurs citées ici, que nous n'avons pu améliorer davantage.

Analyse par les rayons infrarouge. — Les spectres infrarouge obtenus avec le concours de M. Henry, au laboratoire de M. Barchewitz, sur les solutions à 10 % dans le tétrachlorure de carbone et sur les acides cristallisés, ont révélé des différences suffisantes pour caractériser les deux isomères étudiés, soit purs, soit en mélange.



● Point de fusion commençante; ○ Point de fusion finissante.

Soit I le spectre correspondant à l'acide camphane carbonique (forme bornylique pure, cristallisée en prismes); II, le spectre correspondant à l'acide isocamphane carbonique (forme isobornylique); III, le spectre correspondant à l'acide de forme bornylique cristallisé en aiguilles; IV, le spectre correspondant à un mélange contenant 11,8 % d'acide isocamphane carbonique et 88,2 % d'acide camphane carbonique (forme bornylique, prismes).

Comparaison des spectres I *et* II. — Le spectre I présente une bande caractéristique à 726 cm^{-1}, une très large bande intense vers 933 cm^{-1}, trois bandes à 1015, 1021 et 1028 cm^{-1}, une bande à 1130 cm^{-1} et une autre bande beaucoup plus intense à 1145 cm^{-1}, et enfin une bande caractéristique à 1277 cm^{-1}. Il y correspond dans le spectre II une bande faible à 861 cm^{-1}, une très large bande intense vers 902 cm^{-1}, et deux bandes à 1016 et 1029 cm^{-1}, au lieu de trois dans le spectre I (1015, 1021 et 1028 cm^{-1}), une bande intense à 1131 cm^{-1} et une autre bande beaucoup moins forte à 1145 cm^{-1}.

Le spectre II ne présente pas de bande correspondant à la bande 1277 cm^{-1} du spectre I.

On remarque en particulier les bandes 1130 et 1145 cm^{-1} du spectre I et 1131 et 1145 cm^{-1} du spectre II dont les intensités sont inversées.

Un dosage des deux acides utilisant l'inversion des coefficients d'absorption de ces bandes, a permis de déterminer la composition des mélanges correspondant aux spectres III et IV.

Comparaison des spectres III *et* IV. — Ils sont rigoureusement identiques. On y retrouve uniquement les éléments caractéristiques des spectres I et II. Cela démontre définitivement que la forme bornylique cristallisée en aiguilles est un mélange d'acide camphane carbonique et d'acide isocamphane carbonique.

Les premiers résultats des dosages cités plus haut indiquent que ce produit contient environ 13 ± 2 % d'acide isocamphane carbonique. Rappelons que la concentration réelle en acide isocamphane carbonique est 11,8 %.

En conclusion, ces faits démontrent avec certitude qu'il n'existe que deux isomères de l'acide camphane carbonique (chacun pouvant être *d* et *l*) : acide camphane carbonique cristallisé en prismes : F 82-82°,5, $[\alpha] - 17°,3$; acide isocamphane carbonique (cristallisé en aiguilles) : F 79-79°,5, $[\alpha] + 61°,5$.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la création de la liaison acétylénique à partir des oxydes vinyliques.* Note de M[lle] **Jacqueline Ficini** et M. **Henri Normant**, transmise par M. Marcel Delépine.

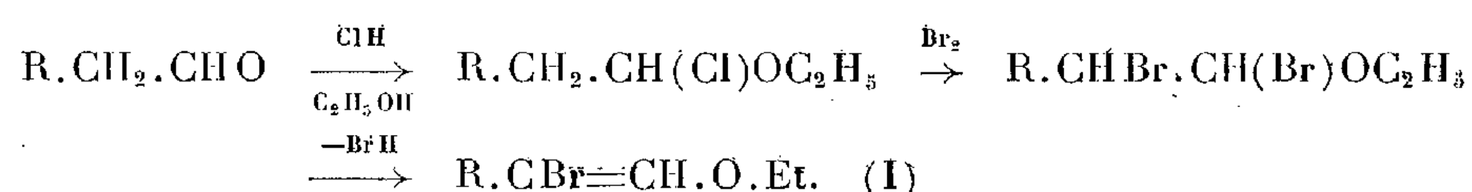
On établit le mécanisme de la scission des oxydes vinyliques β halogénés, par le sodium divisé, en alcool et carbure acétylénique.

La rupture des oxydes vinyliques β halogénés, par les métaux, a été observée en série hétérocyclique : la bromo-3 coumarone donne l'*o*-éthynylphénol (1), la méthyl-2 bromo-3 coumarone fournit l'*o*-propynylphénol (2) et le méthyl-2 bromo-3 Δ-2-dihydropyranne, l'hexyne-4-*ol*-1 (3).

Dans certains cas il faut faire appel aux organosodiques au lieu du métal lui-même (4).

Il ne semble pas qu'en série aliphatique le problème ait été abordé.

Les matières premières ont été préparées par la suite des réactions :



$$R.CH_2.CHO \xrightarrow[C_2H_5OH]{ClH} R.CH_2.CH(Cl)OC_2H_5 \xrightarrow{Br_2} R.CHBr.CH(Br)OC_2H_5 \xrightarrow{-BrH} R.CBr{=}CH.O.Et. \quad (I)$$

L'enlèvement de BrH a été fait par la pyridine ou la diméthylaniline. On

(1) Reichstein et Baud, *Helv.*, 20, 1937, p. 892.

(2) M[lle] A. Gabert et H. Normant, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 1407.

(3) J.-Cl. Montaigne et H. Normant, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 1656.

(4) R. Paul et S. Tchélitcheff, *Bull. Soc. Chim.*, 19, 1952, p 808.

obtient ainsi des mélanges d'isomères *cis* et *trans*, plus ou moins facilement séparables par distillation.

Nous avons étudié l'action du sodium pulvérisé et mis en suspension dans divers liquides, (oxyde d'éthyle, oxyde de butyle, C_6H_6, xylène, tétrahydrofuranne), sur les composés (I), où :

$R = C_2H_5$, mélange de *cis* et de *trans* $É_{12}$ 59-76°;

$R = C_5H_{11}$, isomère *cis* $É_{12}$ 89-90°; isomère *trans* $É_{12}$ 101°.

Après attaque du métal à froid et chauffage à reflux de 1 h, il y a minéralisation totale de l'halogène. L'isomère *cis* s'attaque cependant plus rapidement que le *trans*, mais le résultat final est le même, et l'on peut traiter le mélange brut. Le composé sodé primaire,



(II) $$R.C(Na) = CH.O.Et.$$

se détruit rapidement, car l'action de composés à halogène mobile (bromure d'allyle, chloroformiate d'éthyle), ne permet de mettre en évidence que des dérivés de scission (carbonate d'éthyle, heptyne-carbonate d'éthyle).

Il se forme dans tous les cas l'oxyde vinylique :



(III) $$R.CH = CH.O.Et$$

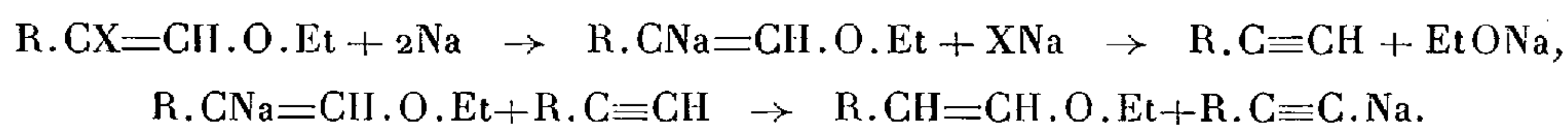
provenant du remplacement de Br par H.

$R = C_5H_{11}$, $É_{12}$ 60°-61°; d_{21}^{21} 0,802; n_D^{21} 1,4250.

Ce résultat n'est pas imputable à l'hydrolyse de (II), d'après ce qui précède; de plus si la réaction est conduite dans l'oxyde de butyle et suivie de centrifugation, on retrouve dans la phase liquide, 74 % de la quantité théorique d'oxyde vinylique. Le résidu solide est formé de C_2H_5ONa et de $R.C \equiv C.Na$; par action de l'eau, il fournit le carbure acétylénique vrai (heptyne-1, 60 % de la théorie) sans trace d'oxyde vinylique.

Les oxydes vinyliques (III) ont été caractérisés par hydrolyse en aldéhydes : $R.CH_2.CHO$, identifiées par leur 2.4-dinitrophényl-hydrazones, $R = C_2H_5$, F 120° et $R = C_5H_{11}$, F 106°, par leur transformation en diéthylacétals, $R.CH_2.CH(OEt)_2$ (Rdt 80-90 %) $R = C_2H_5$, É 143° et $R = C_5H_{11}$, $É_{13}$ 87°, et par synthèse directe, (Rdt 80-85 %) au moyen de Na divisé sur les bromacétals : $R.CHBr.CH(OEt)_2$.

On peut donc conclure de ces essais au mécanisme suivant :



$$R.CX{=}CH.O.Et + 2Na \rightarrow R.CNa{=}CH.O.Et + XNa \rightarrow R.C{\equiv}CH + EtONa,$$
$$R.CNa{=}CH.O.Et + R.C{\equiv}CH \rightarrow R.CH{=}CH.O.Et + R.C{\equiv}C.Na.$$

Ce processus réactionnel s'étend aux hétérocycles. L'attaque par Na a pu être réalisée au sein du tétrahydrofuranne absolu, alors que d'autres milieux dispersants se sont avérés inactifs ([4]).

Ainsi, 37 g de Cl-3Δ_2 dihydropyranne ont fourni 9 g environ de dihydropyranne, et 14 g de pentyne-4 *ol*-1 :

$É_{16}$ 58-59° ; n_D^{25} 1,4372 ; d_{26}^{25} 0,884. Phényluréthane F 56°.

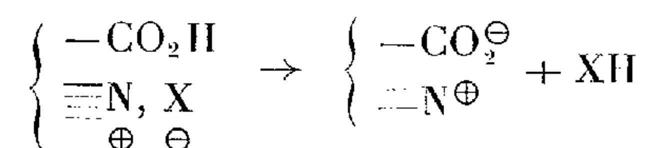
Mélangée à un échantillon d'autre provenance ([4]), elle fond encore à 56°.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur les bétaïnes de l'acide pyridine-2 sulfonique.* Note de MM. **Jean-Albert Gautier** et **Jean Renault**, transmise par M. Marcel Delépine.

Les bétaïnes de l'acide pyridine-2 sulfonique s'obtiennent par alcoylation du sel d'Ag de l'acide; la stabilité extrême de leur liaison bétaïnique s'oppose à toute salification de ces bétaïnes par les acides minéraux.

On sait que certaines liaisons bétaïniques manifestent une stabilité inattendue vis-à-vis des acides minéraux, qui paraissent incapables de salifier la molécule bétaïnique; ainsi s'explique la formation de sels « basiques » 2B, XH (B, bétaïne; XH, hydracide) exclusivement obtenus dans ce cas en lieu et place du sel neutre B, XH lorsque l'on traite la bétaïne par un excès d'acide minéral. Le même phénomène se retrouve d'ailleurs si l'on tente de transformer l'aminoacide originel en sel quaternaire par un halogénure d'alcoyle XR : au lieu d'obtenir l'halogéno alcoylate normal, (halogénhydrate de bétaïne B, XH) on isole encore le sel basique 2B, XH, provenant de l'élimination spontanée d'une molécule d'hydracide entre deux molécules de sel normal.

Tout se passe donc comme si une fonction azotée basique salifiait un carboxyle de l'aminoacide *préférentiellement à l'hydracide*, lequel serait ainsi libéré.



Avec divers collaborateurs, l'un de nous a étudié les circonstances de formation de ces sels anormaux, spécialement dans le cas des bétaïnes des acides pyridine-carboxyliques, et tenté de dégager les lois de leur formation en fonction de la structure des diverses bétaïnes ([1]), ([2]), ([3]). Comme le phénomène revêt l'apparence d'une sorte de compétition, vis-à-vis de l'atome d'azote basique, entre deux fonctions acides en présence, l'une organique, l'autre minérale, il restait à considérer l'influence de la force de l'acide organique.

Dans ce but, nous avons eu l'idée de substituer au carboxyle un groupement acide sulfonique, réputé communément plus fortement polaire. Nous nous

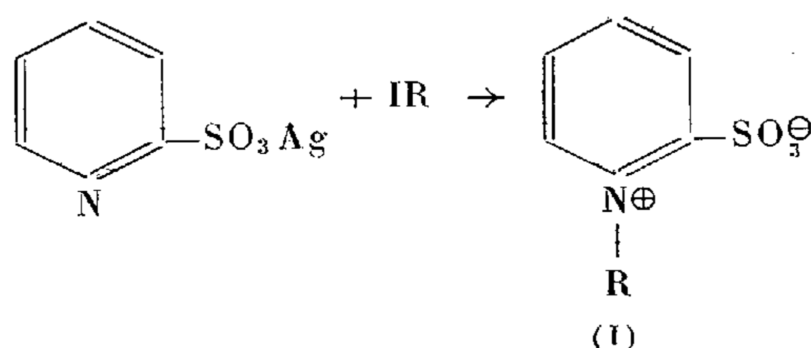
([1]) J.-A. Gautier et E. Leroi, *Comptes rendus*, **216**, 1943, p. 669.

([2]) J.-A. Gautier et E. Leroi, *Comptes rendus*, **218**, 1944, p. 200.

([3]) J.-A. Gautier et J. Renault, *Comptes rendus*, **226**, 1948, p. 1736.

sommes donc adressés aux bétaïnes de l'acide pyridine-2 sulfonique, accessible par oxydation du pyridinethiol-2, commodément obtenu lui-même par J. Renault ([4]).

Nous avons sans succès tenté la transformation directe en dérivés quaternaires de cet acide au moyen des halogénures d'alcoyles ($C = 1$ à 4); il ne les fixe pas, non plus que son amide (F 144°,5; Rdt 50 %) préparé à partir du chlorure d'acide provenant de l'action de Cl_2 en milieu aqueux sur le pyridinethiol-2 (l'acide pyridine-2 sulfonique est inerte vis-à-vis de $SOCl_2$ et Cl_5P le transforme en chloro-2 pyridine). La voie d'accès aux bétaïnes (I) est en réalité l'alcoylation du sel d'Ag de l'acide sulfonique; avec les sels alcalins, la bétaïne est malaisément séparable de l'iodure métallique formé.



On chauffe pendant 3 h en tube scellé 0,01 mol de sel d'Ag à 130° avec 0,02 mol d'iodure d'alcoyle; on extrait à l'eau chaude, évapore à sec et extrait la bétaïne par l'acétone; recristallisation dans l'alcool ou l'alcool-éther.

Les termes propylé et butylé s'accompagnent toujours d'une quantité sensiblement égale d'acide sulfonique libre, insoluble dans l'acétone; les termes méthyle et éthyle se font avec un très bon rendement et l'isolement acétonique n'est pas indispensable.

La structure des bétaïnes isolées a été établie par hydrolyse alcaline : chaque molécule consomme 2 mol de soude (phénolphtaléine) en engendrant une molécule de SO_3Na_2 et une de N-alcoylpyridone-2, identifiée sous forme de picrate.

La propriété la plus remarquable de ces bétaïnes réside dans leur stabilité vis-à-vis des acides minéraux : même au prix d'une longue ébullition avec les hydracides concentrés (5 N) on n'observe pas la formation de sels; on récupère seulement la bétaïne inaltérée. Dans les mêmes conditions l'acide pyridinesulfonique lui-même est décomposé en SO_2 et pyridone-2 sans fixer aucunement l'hydracide, comme si le voisinage du groupement SO_3H, fortement acide, annulait la basicité apparente de l'azote.

Sous l'optique de la formation de sels anormaux, les bétaïnes pyridine-2 sulfoniques représentent donc le cas-limite des molécules étudiées jusqu'ici : elles ne forment avec les hydracides ni sels normaux, ni même de sels « basiques » déficitaires en acide : il n'y a plus aucune fixation d'acide minéral; elles sont à rapprocher en cela de certaines sulfo-bétaïnes aliphatiques dont aucun sel n'a jamais été décrit (taurine).

([4]) J. Renault, *Comptes rendus*, **232**, 1951, p. 77.

Description des bétaïnes obtenues. — N métylpyridine-2 sulfonique $C_6H_7NO_3S$, F 274°,5; R 83 %; Terme éthylé $C_7H_9NO_3S$, F 192° (première fusion préalable à 172°); R 76 %; Terme *n*-propylé $C_8H_{11}NO_3S$, F 145°; R 47 %; Terme *n*-butylé $C_9H_{13}NO_3S$, F 130°; R 53 %.

MINÉRALOGIE. — *Analyse thermique différentielle de la dravite de Doubrova (Moravie).* Note (*) de M. **Constantin Kurylenko**, transmise par M. Charles Mauguin.

Nous avons indiqué en 1950 [1] *l'aspect général* des courbes de l'analyse thermique de quelques tourmalines. Examinons plus en détail l'une de ces courbes, par exemple, celle de la dravite de Doubrova (tourmaline particulièrement riche en magnésie).

Si nous considérons la courbe de l'analyse thermique différentielle de la dravite (grains de 0,30 à 0,40 mm, *fig.* 1), il est difficile d'y remarquer quelques points importants, sauf les deux « crochets » formés à 960 et 1000° C, tandis que les points caractéristiques se dessinent nettement quand on effectue la dérivée (à l'aide d'une méthode graphique) de la courbe de la figure 1.

Sur cette nouvelle courbe (*fig.* 2) il apparaît un maximum à 470° C, lié avec un départ de 16 % d'eau du cristal, et un minimum à 660° C qui restait indéterminé pour moi.

En examinant les diagrammes de poudres des rayons X relatifs à la dravite soumise à différentes températures, j'ai constaté que vers 660-680° C apparaît sur les diagrammes la *silice amorphe* (SiO_2). En outre, la quantité d'eau dégagée à 660-680° C était de l'ordre d'un tiers pour cent, même si cette action thermique se prolongeait pendant 12 h.

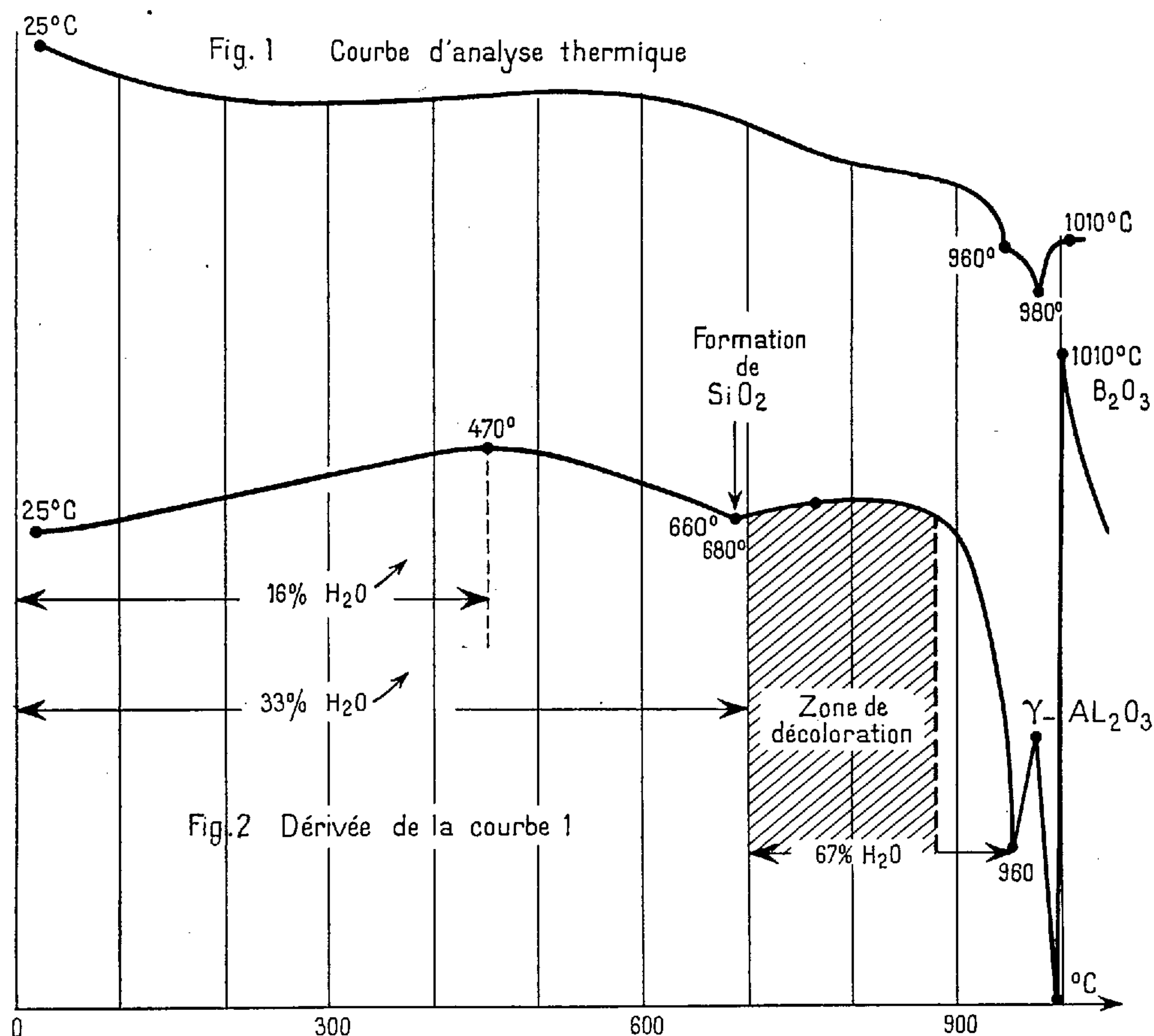
Nous pouvons donc admettre que vers 660-680° C de profondes transformations s'effectuent dans la maille cristalline de ce minéral, d'ailleurs le changement de la coloration en témoigne.

Au fur et à mesure que la température croît la destruction de l'édifice cristallin s'accélère, ce qui facilite l'apparition des « plages décolorées » sur les faces de la dravite recouvertes de nombreuses fissures. La décoloration s'achève vers 860° C, la déshydratation complète se termine vers 960° C, dès 980° apparaît un produit analogue à γ-Al_2O_3 et le B_2O_3 se manifeste vers 1 000° C.

(*) Séance du 28 septembre 1953.

[1] *Bull. Soc. franç. Minér. et Crist.*, 73, 1950, p. 49.

Signalons que si l'analyse thermique était effectuée avec des grains de départ de 80 à 120 μ, vers 960° C, on en trouve seulement de plus



petits de 30 à 40 μ. Enfin indiquons que la totalité d'eau contenue dans le cristal de dravite est de l'ordre de 3,35-3,40 %.

GÉOLOGIE. — *Les indices morphologiques des galets de la baie du Larvotto (Monaco). Signification sédimentologique. Discussion de l'indice d'aplatissement.* Note (*) de Mlle **Solange Vernhet**, présentée par M. Donatien Cot.

Au cours de l'étude sédimentologique effectuée l'été dernier pour le Laboratoire central d'Hydraulique de France, dans l'anse du Larvotto (Monaco), les indices d'émoussé et d'aplatissement des galets ont été étudiés.

(*) Séance du 28 septembre 1953.

Les indices d'émoussé et d'aplatissement proposés par différents auteurs, et en particulier par Cailleux [1] ont d'abord été utilisés :

Indice d'aplatissement, $(L + l)/2e$; L, longueur; l, largeur; e, épaisseur; indice d'émoussé, $2r/L$; r, plus grand rayon de courbure aux extrémités de l'allongement.

Les mesures ont été faites en huit points différents de la plage (*fig.* 1) de l'extrémité Sud-Ouest (où se situe la « décharge » alimentant l'anse en sédiments) à l'extrémité Nord-Est (pointe de la Veille). Elles ont porté sur des galets dont le diamètre moyen variait de 5 à 10 cm. Les valeurs obtenues sont très dispersées (ce qui s'explique par les fréquents remaniements auxquels la plage est soumise) aussi avons-nous jugé utile de

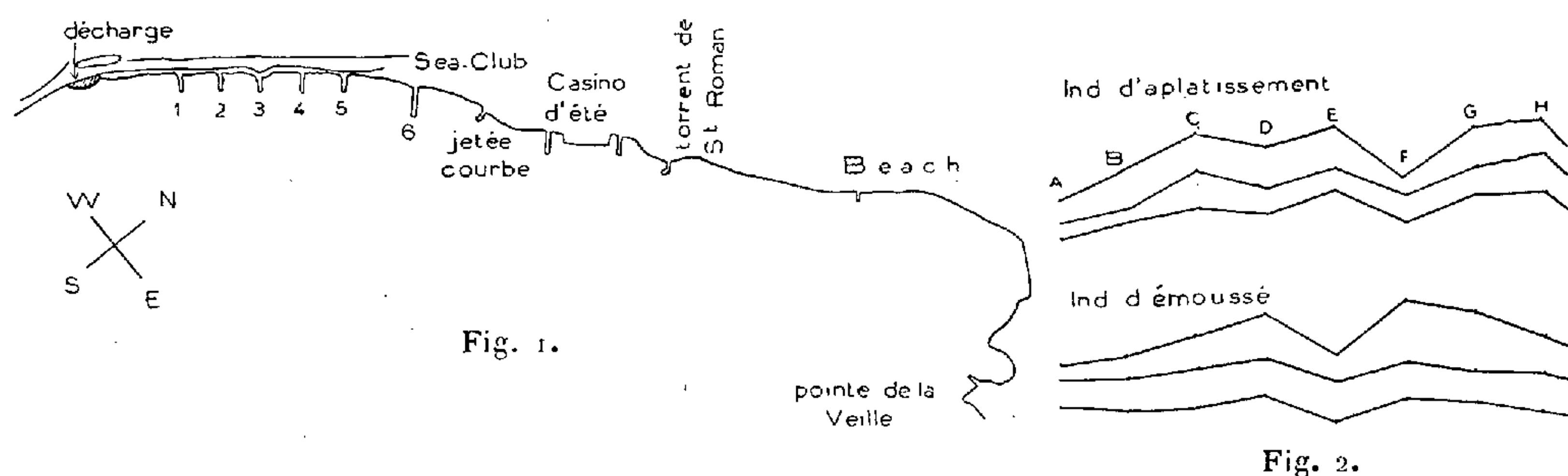


Fig. 1.

Fig. 2.

Fig. 1. — Plage de l'Anse du Larvotto.

Fig. 2. — A, entre la décharge et le premier épi; B, entre épis 3 et 4; C, extrémité W de la plage du Sea-Club; D, extrémité E de la plage du Sea-Club; E, zone d'accumulation après la plage du Sea-Club; F, plage à l'Est du Casino d'été; G, plage du Beach; H, extrémité E de la plage du Beach.

définir chaque groupe de mesures par la médiane et les quartiles. Nous avons synthétisé les résultats d'ensemble en portant en ordonnées pour chaque station, la médiane et les quartiles du groupe d'indices correspondants, tandis que l'abscisse définit la position géographique. On constate, du Sud-Ouest au Nord-Est, une augmentation progressive de l'aplatissement; cette évolution montre l'existence d'un transfert des sédiments de direction générale SW-NE (toutefois une légère diminution, dont l'interprétation sera donnée plus loin, est enregistrée aux environs de l'épi courbe où se trouve une zone de remous). Au Nord-Est du vallon de Saint-Roman, encombré de débris de matériaux de construction ainsi que par les apports d'un éboulement récent, les valeurs d'indice d'aplatissement tombent brusquement (témoignant ainsi de l'importance de ces nouveaux apports) pour croître ensuite régulièrement jusqu'à l'extrémité Nord-Est de la plage privée du « Beach », au voisinage de la pointe de la

[1] *Bul. Soc. Géol. Fr.*, 15, 1945, p. 375-403; *C. R. Soc. Géol. Fr.*, 1947.

Veille où elles atteignent leur plus grande valeur. Les courbes d'indices d'émoussé sont différentes. L'indice d'émoussé croît d'abord comme l'indice d'aplatissement, au fur et à mesure que l'on s'éloigne de la décharge; mais il s'abaisse brusquement vers la pointe du Ténao (zone de calme protégée par des épis et des blocs) pour devenir, aussitôt après, très élevé au voisinage de l'embouchure du torrent de Saint-Roman. Il décroît ensuite au fur et à mesure que l'on s'avance dans la zone protégée de la plage du Beach.

Si l'on excepte les environs de la décharge à l'Ouest de la plage, les indices d'aplatissement et d'émoussé évoluent en sens inverse. Le contraste entre ces indices est particulièrement marqué, soit dans les zones exceptionnellement calmes, ou au contraire, les plus battues : les zones de calme relatif donnant les plus hautes valeurs d'aplatissement et les plus faibles indices d'émoussé, et inversement, les zones paraissant les moins protégées donnant de faibles valeurs d'aplatissement pour de hautes valeurs d'émoussé. Ces faits s'expliquent dans le cadre des déplacements observés des sédiments. Si, en effet, comme l'indiquent les observations en nature aussi bien que la répartition des indices des galets (*fig.* 2), les transports s'effectuent généralement en direction SW-NE, il arrive parfois qu'ils s'effectuent en sens inverse dégarnissant complètement la plage du Beach, ce qui entraîne une homogénéisation du stock. Dès que les conditions redeviennent normales, les galets les plus aplatis, donc les plus sensibles aux actions hydrodynamiques, sont entraînés plus facilement tandis que les émoussés, moins sensibles à ces mêmes actions, restent à la traîne; cette différence de comportement est évidemment plus sensible pour les zones agitées; il en résulte, pour ces dernières, un enrichissement relatif en galets d'indice d'émoussé élevé dont le stock s'entretient à la fois par l'usure des matériaux anguleux jetés à la mer et par les apports du torrent de Saint-Roman. Au contraire, les galets aplatis enlevés aux régions agitées, viennent s'accumuler préférentiellement dans les régions calmes, relevant la valeur de l'indice d'aplatissement.

Les indices d'aplatissement et d'émoussé sont sans doute des traces passives de l'ampleur des phénomènes de transfert subis par les galets, mais il apparaît, de plus, que dans certaines conditions tout au moins, les phénomènes de triage et de transfert dépendent pour une part importante de la morphologie antérieurement acquise. De ce point de vue, l'indice d'aplatissement des galets nous semble devoir caractériser la facilité de leur entraînement. Ceci nous conduit à préférer à la formule classique $(L + l)/2e$ le rapport des surfaces de la plus grande à la plus petite section $L \times l/l \times e = L/e$ plus rapidement calculé et qui, en ce qui concerne le Larvotto tout au moins, donne des résultats au moins équivalents à ceux fournis par la formule classique.

GÉOLOGIE. — *La zone des Aiguilles d'Arves au Sud du Massif central dauphinois.* Note de M. **Pierre Bellair**, transmise par M. Pierre Pruvost.

La zone des Aiguilles d'Arves se poursuit, avec les mêmes caractères qu'au Nord du Massif, loin au Sud du Massif cristallin dauphinois. Sa base est marquée par des lames cristallines discontinues, généralement très écrasées et de faciès particulier.

Divers Notes et articles de MM. P. Gidon, J. Vernet, J. Debelmas ([1]) ont attiré l'attention sur la présence de synclinaux triasicoliasiques, parfois minuscules, pincés dans le cristallin des régions Est et Sud-Est du Massif central dauphinois.

P. Termier (feuille Gap au 1/80 000), puis J. Goguel ([2]) ont d'autre part attiré l'attention sur l'existence d'une lame de granite formant la base du nummulitique de Prelles.

Enfin, divers auteurs, parmi lesquels E. Raguin, M. Gignoux, L. Moret, ont montré à la base de la zone du flysch des Aiguilles d'Arves l'existence de lames cristallines (Côte Plaine, Croix de Ciboui) formant le substratum du flysch « autochtone » du Sud-Est du « massif du Pelvoux ». J'ai moi-même montré que le massif du Combeynot tout entier devait être considéré comme l'équivalent tectonique de ces lames. Ultérieurement, P. Gidon ([3]) a admis que l'écaille du Peyron des Claux est la prolongation ultime « actuellement » connue de cette zone du flysch vers le Sud.

Le dernier témoin certain de cette écaille est le minuscule lambeau de Lias de la Collette du Rascrouset. J'avais admis en 1946 ([4]) que la prolongation, si elle existe, devait être cherchée dans le vallon de la Selle. MM. J. Vernet, puis P. Gidon, la recherchent plutôt dans la zone fracturée de l'Amirée Bruyère, à l'ouest du dit vallon, donc en plein massif cristallin.

Des observations faites au cours de cet été m'amènent à conclure que la lame de Méollion, signalée par P. Termier, puis J. Goguel, l'écaille du Peyron des Claux, et par suite la lame de Ciboui, le Combeynot et Côte Plaine, sont une seule et même unité tectonique. Ainsi la zone du flysch des Aiguilles d'Arves se poursuit au Sud du massif hercynien, jamais autochtone, et jalonnée à sa base, lorsqu'elle n'est pas décollée complètement de ce support, par une lame de cristallin poussée sur le Haut massif dauphinois.

([1]) *C. R. Somm. Soc. Géol. Fr.*, 3 décembre 1951, 3 novembre 1952 et 22 janvier 1953; *Bull. Soc. Géol. Fr.*, 7 novembre 1949, 6 novembre 1950 et 9 juin 1952.

([2]) *Bull. Serv. Carte Géol. Fr.*, 47, 1948, p. 225

([3]) *Bull. Soc. Géol. Fr.*, 7 novembre 1949.

([4]) *Thèse*, Paris, 1946, publiée en 1948.

Trois arguments permettent de soutenir cette conclusion :

1. Le cristallin des boutonnières de Dormillouse et de Salce est le même que celui des esquilles cristallines de la base du flysch (Côte Plaine, Ciboui, la Blanche), très broyé, pétrographiquement distinct des gneiss du Haut Massif. Seul fait exception le Combeynot, au granite particulier et solide : mais ce granite à feldspaths verts et roses ne se retrouve aussi typique, à l'Ouest de la ligne définie ci-dessus, qu'aux environs d'Ailefroide, à un endroit où on peut suspecter à bon droit une écaille avancée faisant partie du même ensemble.

2. La base du Nummulitique, partout où on peut le supposer *autochtone* sur le Haut Massif ou ses annexes Sud-Est, montre un décollement souligné par une variation remarquable et rapide des couches de base et un plissement énergique des couches supérieures (vallon de la Selle).

3. La continuité de l'accident constitue le fait majeur. Au delà de la lame cristalline (ou des lames, car entre le col du Cheval de Bois et le Nummulitique de Prelles, on peut repérer deux cristallins, séparés par une zone broyée rouge) qui prolonge la lame de Méollion en chevauchant le synclinal de la Rouite, on trouve le microsynclinal du col des Bouchiers, décrit par P. Gidon [5], qui n'en indique point toutefois la signification et la continuité tectonique vers le Nord.

Or, aux Bouchiers, la succession est du Nord-Ouest au Sud-Est : le cristallin du massif Verdonne-Rousses, et, sur quelques mètres : des cargneules, des mélaphyres violets, une lame cristalline broyée, puis le Nummulitique redressé et brisé. La lame cristalline, qui prolonge celle chevauchant la Rouite, puis le microsynclinal, disparaissent vers le Nord sous le Nummulitique de moins en moins redressé, mais manifestement décollé.

Il serait téméraire de raccorder directement ce microsynclinal des Bouchiers à celui du Rascrouset, dans la même situation tectonique (cristallin, Lias, lame granitique de la Blanche, Nummulitique), si, entre les deux, la vallée de la Selle ne montrait à proximité du Jas Lacroix, une coupe en tous points comparable : Cristallin à lamprophyres au fond de la vallée (ceux-ci semblent manquer dans le cristallin de Dormillouse et de Salce), puis Lias à Belemnites, discontinu, et sans doute des mélaphyres (que je n'ai trouvé qu'en blocs dans un ravineau); dessus, une lame de cristallin broyé, et enfin le Nummulitique (ici sous forme de schistes noirs alors qu'à 1 km au Nord la base est marnocalcaire, et un peu plus loin à éléments conglomératiques rouges). L'affleurement se termine au Nord par une cicatrice intracristalline qui aboutit à la vallée, en direction d'Entre-les-Aigues, et exactement dans le prolongement de la Collette du Rascrouset. On ne peut voir dans le vallon, jusqu'à Entre-les-Aigues, de traces de faille, en raison des éboulis, mais l'absence d'un vrai gradin de confluence, alors que toute la morphologie le suggère, montre que la roche sous-jacente n'est pas du cristallin sain.

On ne peut donc différencier la tectonique de la zone du flysch des Aiguilles d'Arves de celle du flysch « autochtone » de l'Aiglière et de Dor-

---

[5] *C. R. Som. Soc. Géol. Fr.*, 3 décembre 1951.

millouse : il s'agit d'une seule et même unité *continue*, charriée au nord comme au sud du Pelvoux.

Cela entraîne un fait paléogéographique d'importance capitale : nulle part, le Nummulitique n'est transgressif sur le Haut Massif cristallin. Il ne repose sur le cristallin que de deux manières : sur le cristallin charrié, laminé et brisé des « écailles-arrière » du Haut Massif, support réel de la nappe des Aiguilles d'Arves, et sur le massif de Chaillol. Celui-ci n'a pas la signification tectonique du Haut Massif dont il est séparé par une zone complexe (Villar Loubière-Morges) et il est peut-être l'ultime terminaison de Belledonne auquel il se rattache par certains caractères pétrographiques (schistes carburés).

GÉOLOGIE. — *Sur les nappes de glissement de l'Ouarsenis oriental.* Note de M. **Maurice Mattauer**, transmise par M. Pierre Pruvost.

L'Ouarsenis oriental est constitué d'allochtone, de tectonique très complexe, qui recouvre un autochtone de structure simple. Le chevauchement (au moins égal à 30 km) s'est produit entre le Miocène inférieur et supérieur.

Un travail préliminaire, effectué dans la région de Teniet el Haad m'avait permis d'y reconnaître, en 1951 (1), deux catégories d'unités tectoniques distinctes. Des *plis « telliens »*, de style simple, affectent le Crétacé inférieur et moyen (monoclinal de l'Amrouna, anticlinal du Djebel Rhiles, structure monoclinale de l'Ech Chaoun et du Djebel Tachta). Entre ces plis, des lambeaux de Crétacé et de Tertiaire présentent des structures complexes et incohérentes (fossé intratellien de Teniet el Haad, zone sud-tellienne septentrionale).

J'admettais que ces *lambeaux incohérents intratelliens* avaient été conservés dans des zones effondrées et obliques par rapport aux plis telliens. Ils en étaient séparés par des failles verticales, injectées de Trias. De nouvelles observations m'amènent à préciser cette première vue d'ensemble. Les lambeaux à structure confuse appartiendraient à un ensemble charrié (allochtone). Les plis « telliens » formeraient l'autochtone et apparaîtraient en fenêtre sous l'allochtone, grâce à des plis et failles postérieurs à la mise en place du recouvrement. Les contacts entre autochtone et allochtone constitués uniquement par des failles dans mon hypothèse précédente correspondraient, en partie, dans la nouvelle hypothèse à des contacts anormaux redressés.

Cette modification est appuyée sur les faits suivants :

(1) *Bull. Soc. Géol. Fr.*, 1951, p. 693-700.

1° L'allochtone de Teniet présente une tectonique en tous points comparable à celle des nappes sud-telliennes déjà reconnues plus à l'Est ([2]), ([3]).

2° Les caractères de l'autochtone sont tout à fait analogues à ceux des bombements autochtones décrits par A. Caire ([4]) dans la région de Mansourah-les-Biban, où ils apparaissent sous les nappes sud-telliennes.

3° Au-dessus du Miocène inférieur recouvrant en transgression le Crétacé inférieur autochtone, j'ai pu trouver du Crétacé supérieur, au Nord-Ouest de Letourneux, et du Crétacé inférieur à l'Ouest de Teniet el Haad.

4° Le long du contact autochtone-allochtone, existe presque partout un liséré de Miocène inférieur redressé, transgressif sur le Crétacé inférieur; la continuité de ce liséré n'est guère explicable que dans l'hypothèse d'un contact anormal redressé.

5° La nappe de glissement « numidienne », récemment mise en évidence ([4]) dans la zone sud-tellienne et le Tell, est liée à cet ensemble dont elle représenterait l'unité supérieure.

De plus, les observations nouvelles faites dans les régions voisines ne trouvent d'explication cohérente que dans le cadre de cette hypothèse qui doit être étendue à tout l'Ouarsenis oriental (feuilles au 1/200 000e de Teniet el Haad et Miliana). En effet, une cartographie précise m'a montré que la zone sud-tellienne (zone V de L. Glangeaud) ne doit plus être interprétée par une structure uniquement en écailles ([3]), mais comprend des nappes. Le Tell lui-même (zone IV) compris entre les méridiens de Teniet el Haad et du Pic de l'Ouarsenis, est loin de présenter une structure uniformément simple n'affectant que le Crétacé inférieur. Souvent apparaît, par place, une tectonique chaotique, mêlant tous les étages du Crétacé et du Tertiaire entrelardés de Trias. Elle peut aussi être expliquée par la présence de lambeaux de glissement allochtones reposant sur l'autochtone.

Pour la région comprise entre la plaine du Chéliff et la couverture pliocène du Sersou, on peut donc admettre provisoirement que l'allochtone serait conservé dans le Tell (zone IV) sous forme de lambeaux de recouvrement isolés grâce aux déformations de l'autochtone. Il constituerait la majeure partie de la zone sud-tellienne (zone V).

L'autochtone, apparaissant sous cette nappe, présente des plis plus simples ([1]). Les faciès y sont souvent néritiques. Il n'y a plus de faciès néritiques dans le Crétacé allochtone. Cet allochtone pourra être subdivisé ultérieurement en « unités » tectoniques secondaires.

La date de mise en place de l'allochtone est, pour cette région, comprise entre le Miocène inférieur et le Miocène supérieur. En effet, le Miocène

---

([2]) *Bull. Soc. Géol. Fr.*, 1951, p. 721-734.

([3]) S. N. Repal, *Monographie* n° 20, *XIXe Congrès Géol. Intern.*, 1952.

([4]) A. Caire et M. Mattauer, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 656.

supérieur de la plaine du Chéliff repose en transgression sur l'allochtone (feuille au 1/50 000[e] de Pont du Caïd). Le Miocène inférieur est, sur le bord sud-tellien, chevauché par l'allochtone (feuille de Teniet el Haad). L'ampleur totale du chevauchement par-dessus l'autochtone tellien atteindrait 30 km; il faut ajouter à ce nombre la flèche du recouvrement sud-tellien, certainement importante.

Cette hypothèse d'un allochtone explique le maximum de faits connus. Le problème de l'origine des nappes et de la mise en place de l'allochtone se heurte encore à des graves difficultés qui m'avaient d'abord incité à ne pas admettre cette interprétation nappiste. Pour faire disparaître certaines contradictions, plusieurs mécanismes peuvent être envisagés et notamment l'hypothèse émise par L. Glangeaud ([5]) d'ondes d'ajustement post-paroxysmales refoulant devant elles des nappes de glissement. Nous les discuterons ultérieurement.

La présence de nombreux indices hydrocarburés dans l'allochtone provoquera peut-être rapidement le contrôle de notre hypothèse par des recherches pétrolières.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Évolution des composés de l'anhydride phosphorique dans le caryopse pendant la germination en terre fertile d'une variété de blé de printemps.* Note de M. **Victor Caumartin**, présentée par M. Roger Heim.

Des caryopses au repos, puis, à trois reprises, du début de la germination jusqu'à l'enracinement, ont été examinés au point de vue de la répartition des composés phosphorés dans leurs diverses régions : embryon, assise protéique, reste d'albumen, péricarpe. Le P_2O_5 lipidique a été extrait par la méthode de Kumagawa-Suto, le P_2O_5 protidique par la méthode de Javillier-Collin, les restes par l'acide trichloracétique, à $pH = 1,1$ à chaud. Le P_2O_5 glucidique a été précipité en milieu trichloracétique par addition d'alcool jusqu'à 50 % de concentration. Les produits de séparation, minéralisés en milieu sulfurique au perhydrol, ont été dosés par ceruleo-molybdimétrie, à l'aide d'une cellule photo-électrique. Nous avons exprimé les résultats en P_2O_5 % de matière sèche et établi, pour chaque prélèvement, une moyenne sur 100 grains. Ces résultats nous montrent que les caryopses sont pauvres en combinaisons phosphorées protidiques, seul l'embryon en renferme des traces (0,01 %); ils sont au contraire riches en P_2O_5 lipidique et glucidique. L'essentiel des réserves phosphorées se trouve localisé dans l'assise protéique (2,71 % de P_2O_5 total dont 1,02 % de P_2O_5 lipidique et 1,69 % de P_2O_5 glucidique) et l'embryon

([5]) *C. R. XV[e] Section, XIX[e] Congrès Géol. Intern.*, Alger, 1952, p. 40, fig. 6 et *Bull. Soc. Géol. Fr.*, **2**, 1952, 6[e] série, p. 619-640.

(0,88 % de P_2O_5 total dont 0,86 % de P_2O_5 lipidique, 0,01 % de P_2O_5 protidique et 0,009 % de P_2O_5 glucidique). Le péricarpe ne contient que 0,09 % de P_2O_5 lipidique indispensables à sa perméabilité. Le reste d'albumen (albumen moins assise protéique) est complètement dépourvu de réserves phosphorées.

Dès le début de la germination le péricarpe s'imbibe d'eau, attire les combinaisons phosphorées lipidiques (0,09 → 1 %), est le siège d'une absorption diffuse du P_2O_5 des sols (0,09 → 13,71 %) et d'un métabolisme périphérique puisque les 13,71 % de P_2O_5 total comprennent 7,18 % de combinaison glucidique, 5,53 % de combinaison protidique et 1 % de combinaison lipidique. L'embryon, dépourvu pendant cette période de racines fonctionnelles, attire le P_2O_5; sa richesse moyenne passe de 0,88 à 6,13 % dont 1,40 % de P_2O_5 glucidique, 2,33 % de P_2O_5 protidique, 2,40 % de P_2O_5 lipidique; la radicule à la sortie de terre du coléoptyle titre 6,70 %, le coléoptyle lui-même 9,12 %; à l'enracinement, la jeune racine a donné 11,05 %. L'activité du péricarpe semble très limitée dans le temps; sa richesse en P_2O_5 tombe à 10,61 % à la sortie du coliorhize et à 8,87 % à la sortie du coléoptyle. Le scutellum jouerait ici, après le péricarpe, le principal rôle; il interviendrait, d'une part, par les cellules palissadiques de son épiderme, pourvoyeuses de diastases, d'autre part, par ses glandes, tissu vasculaire provisoire au service de l'embryon.

L'assise protéique s'appauvrit depuis les semailles jusqu'à l'enracinement; nous notons successivement 2,71, 1,04 et 0,01 % du P_2O_5 total. Elle n'est donc qu'une assise de réserve, elle ne renferme d'ailleurs pas de protides phosphorées.

Le reste d'albumen a donné successivement 0, 0,06, 0,32 et 0 % de glucide phosphoré qui interviennent sans doute dans la dépolymérisation de l'amidon et son utilisation.

Enfin, les organes siège d'un métabolisme pendant la germination, péricarpe et embryon, synthétisent surtout les lipides phosphorés; le péricarpe donne successivement 0,09, 1, 3,51 et 4,99 % de lipide phosphoré et l'embryon 0,86, 2,40, 2,94 et 5,85 %.

Dans des conditions normales de germination, aucune combinaison phosphorée ne disparaît. La réserve de glucide phosphoré, matière première du métabolisme phosphoré, se reconstitue rapidement avant l'enracinement aux dépens, d'une part, de l'amidon de l'albumen, d'autre part, des phosphates du sol. Les protéines phosphorées, insignifiantes au départ apparaissent rapidement, mais l'orientation du métabolisme phosphoré, pendant la germination est surtout lipogénétique. Le péricarpe n'est pas uniquement, pendant cette période, une assise protectrice. Il renferme toujours une certaine quantité de P_2O_5 lipidique qui conditionne sa perméabilité et sa vie latente; la proportion de ce composé organique augmente dès la mise en terre, aux dépens des réserves, sous l'influence de l'humidification et en rapport avec la reprise de la

vie active. Pendant la germination, il sert de racine provisoire, capable, grâce aux potentialités germinatives, d'un métabolisme phosphoré complet. Ce comportement particulier du péricarpe, pendant la germination, souligne l'intérêt de l'enrobage des blés par des sels phosphatés solubles avant les semailles.

MYCOLOGIE. — *Thigmomorphisme pariétal chez les champignons levuriformes à pigment noir*. Note de M. **André Calandron**, présentée par M. Roger Heim.

Un thigmomorphisme pariétal ou énorme gonflement de la partie externe des parois des cellules en conjugaison se produit sous conditions vitales particulières. Il commence aux zones de contact des parois et peut englober toute la fructification. Normalement la masse, par différenciation ultérieure, se transforme en « soies » radiaires. Parfois, des cellules en contact, sans anastomose, présentent un thigmomorphisme.

Le processus caractérise cinq champignons levuriformes : *Torula dematia* Berkhout, *Dematium* sp. *mycelium forme* Beijerinck, *Dematium nigrum* Link, *Melanchlenus eumetabolus* n. sp., *Melanchlenus oligospermus* n. sp. (1).

A. *Thigmomorphisme sans anastomose végétative ni conjugaison.* — 1° Une portion de la membrane d'une cellule végétative présente parfois un gonflement globulaire énorme (*fig.* 1).

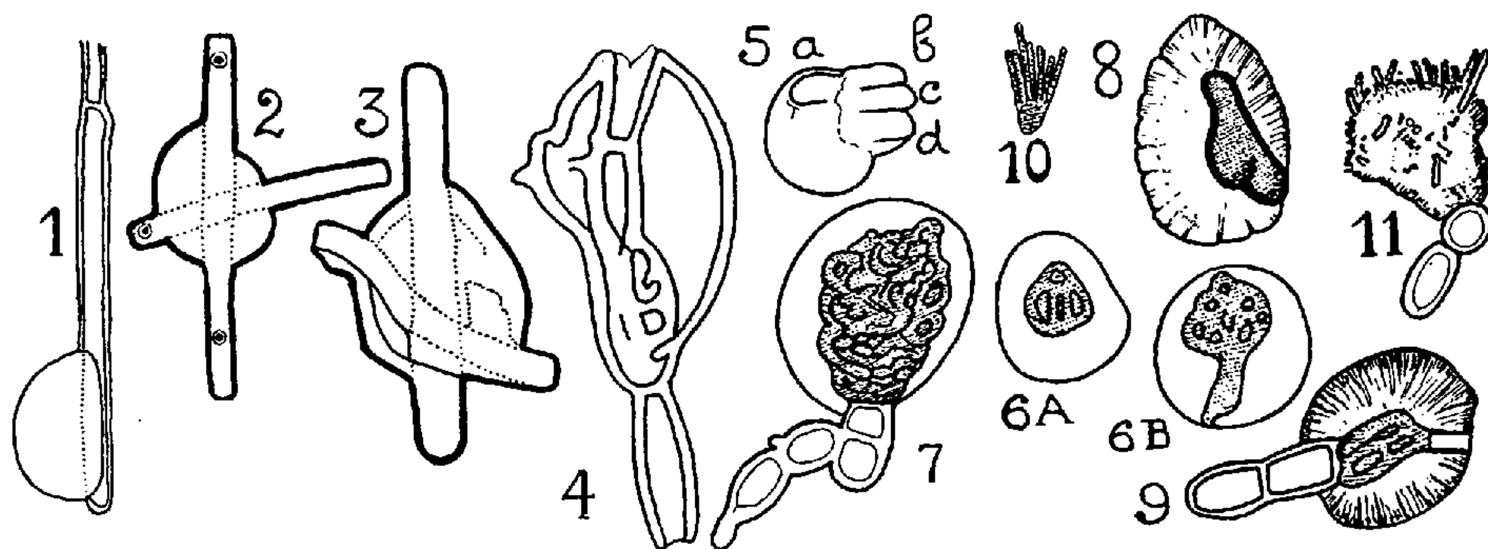
2° Les parois de deux ou plusieurs cellules en contact se soudent sans qu'il y ait anastomose. Le fait est classique et conduit aux synnémas. Dans des conditions nutritives particulières, les parois se doublent assez facilement à partir de la zone de contact. Une boursouflure à l'endroit des parois soudées donne naissance à un lacet pariétal qui, tout en gardant l'épaisseur d'une paroi, croît en longueur et en largeur, devient un « voile » entourant les cellules. La soudure entre le jeune « voile » et la paroi des cellules peut être parfaite dès le début : les parois sont simplement épaissies sur une surface plus ou moins grande. En milieu propice, au fur et à mesure de la progression du jeune « voile » il est émis en abondance, entre lui et la paroi des cellules qu'il recouvre, une substance homogène de nature pariétale. Le gonflement (ou thigmomorphisme) qui s'ensuit continue aussi de l'autre côté de la zone de départ (*fig.* 2); il s'arrête volontiers lorsqu'il atteint une cloison mitoyenne. La masse globulaire a jusqu'à une dizaine de microns de diamètre. Quelquefois des vestiges de cette construction se décèlent par suite de différences de consistance ou de pigmentation lorsque la masse vieillit. Les cytoplasmes ne changent pas de volume (*fig.* 3).

En général, dans ces deux cas, les cellules s'enkystent et cette masse pariétale ne subit pas d'autre évolution.

---

(1) *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1598 et 237, 1953, p. 91.

B. *Thigmomorphisme avec conjugaisons.* — La construction d'une fructification par conjugaisons de cellules végétatives ou conidiennes, sous conditions vitales définies, entraîne le gonflement commençant aux endroits d'active vitalité des membranes selon le processus qui vient d'être



Thigmomorphisme pariétal chez les champignons levuriformes à pigment noir.

Fig. 1 à 5, 6 A, 7 et 8 : *Melanchlenus eumetabolus* n. sp. — Fig. 6 B et 10 : *Melanchlenus oligospermus* n. sp. — Fig. 9 : *Dematium nigrum* Link. — Fig. 11 : *Torula dematia* Berkhout. — *Conjugaisons :* de deux cellules végétatives, 4 et 9; de conidies, 5, 6 A et 8; de conidies et de la cellule productrice, 7 et 6 B; de cellules d'origine indéterminée, 11.

décrit. Le phénomène est facilité puisque, même sans thigmomorphisme, la paroi de la jeune fructification s'épaissit en émettant un ensemble de lacets pariétaux qui croissent en recouvrant la paroi primitive; tout ce qui est de nature pariétale se soude pour constituer une seule paroi épaisse. Avec thigmomorphisme, une masse homogène claire entoure la fructification brune.

Exemples : Figure 4, la fructification résultant de la conjugaison de deux cellules végétatives par leurs extrémités s'élabore. Le gonflement pariétal qui était en cours fut arrêté par la dilacération. Figure 5, quatre conidies sont en conjugaison, les parois des conidies *a* et *d* contribuent plus que les autres à former le renflement. Figure 6 A et 6 B, la masse pariétale entoure totalement une fructification de conidies. Figure 7, fructification provenant de multiconjugaisons, avec masse pariétale enveloppante.

Après des semaines, la masse enveloppante jusque-là homogène se différencie. Des stries radiaires, floues, brun-gris, apparaissent puis se précisent. Le bord de la masse évolue plus rapidement que le reste (*fig.* 8 et 9); des « soies » radiaires noires, d'un diamètre à peu près égal à l'épaisseur d'une paroi (0,2 à 0,3 μ) se séparent les unes des autres. Un déchiquetage avant maturité dissémine des paquets de soies encore soudées à leur base (*fig.* 10). A maturité, les soies noires, implantées perpendiculairement à la surface de la fructification, souvent courtes chez *Torula dematia* Berkhout (*fig.* 11), ont jusqu'à 10 μ de long chez les champignons étudiés; elles se détachent

aisément et la fructification décrite dans les Notes précédentes se montre glabre.

Le thigmomorphisme pariétal apparaît si le milieu nutritif est très pauvre en hydrates de carbone ou source carbonée de remplacement.

AGRONOMIE. — *Possibilités de conservation ou de destruction d'un grain dans un silo donné*. Note de MM. **André Lynen**, **Pierre Schribaux** et **Jean-Marius Gatheron**, présentée par M. Roger Heim.

Après avoir défini le point de départ de toute recherche sur la conservation d'une masse de céréales ([1]), nous examinons ici le problème essentiel que posent la dynamique de la conservation et l'évolution des conditions de conservation d'une masse de grain selon les conditions de son stockage. Nous étudions, sur le plan théorique, les échanges de calories entre cette masse et le milieu qui baigne l'enceinte de stockage. Cette masse dégage, par *unité de temps*, pour une *teneur en eau déterminée*, et par *unité de poids* de matière, une quantité de calories qui dépend de sa température.

La variation de cette fonction peut être représentée par une courbe de même allure que celles établies par Bailey et Gurjar (1918), Milner, Christensen et Geddes (1947), courbes qui donnent, pour une teneur en eau donnée d'un grain, la quantité horaire de CO_2 dégagée en fonction de la température du grain. Les auteurs ont admis qu'il y a proportionnalité, en ordre de grandeur, entre la quantité de CO_2 dégagée et la quantité q de calories émises dans les mêmes conditions.

L'émission n'est pas indéfinie : elle cesse avec les phénomènes qui lui donnent naissance et qui se développent suivant les variations de température; et celle-ci est fonction de l'émission de calories d'une part, et de la transmission de ces calories au milieu extérieur d'autre part; l'enceinte de stockage joue un rôle essentiel par le débit de calories dont elle permet le passage vers l'extérieur (forme, dimensions, nature des matériaux). La quantité q de calories émises est une fonction de la température intérieure T prise au point le plus chaud : $q=f(T)$. La quantité q_1 de calories transmises est une fonction de la forme $q_1=A(T-t_a)$ où t_a est la température extérieure et A une constante caractéristique de l'enceinte. Si nous groupons sur la même figure 1 les représentations de ces deux fonctions, nous voyons apparaître une courbe L (pour une humidité h %) représentative des calories émises q en fonction de T, et une droite D (de pente A caractéristique d'une enceinte déterminée) représentative des calories transmises q_1 en fonction de t_a; leur intersection M correspond à l'équilibre émission-transmission de calories; T_e est la température de la masse

([1]) *Comptes rendus*, **237**, 1953, p. 526.

correspondant à cet équilibre. Sous réserve que la pente de D soit inférieure la pente de la tangente au point d'inflexion I indiqué sur la figure 1, la figure 2 de l'étude montre tous les cas possibles d'intersection de L et de D, lorsque D

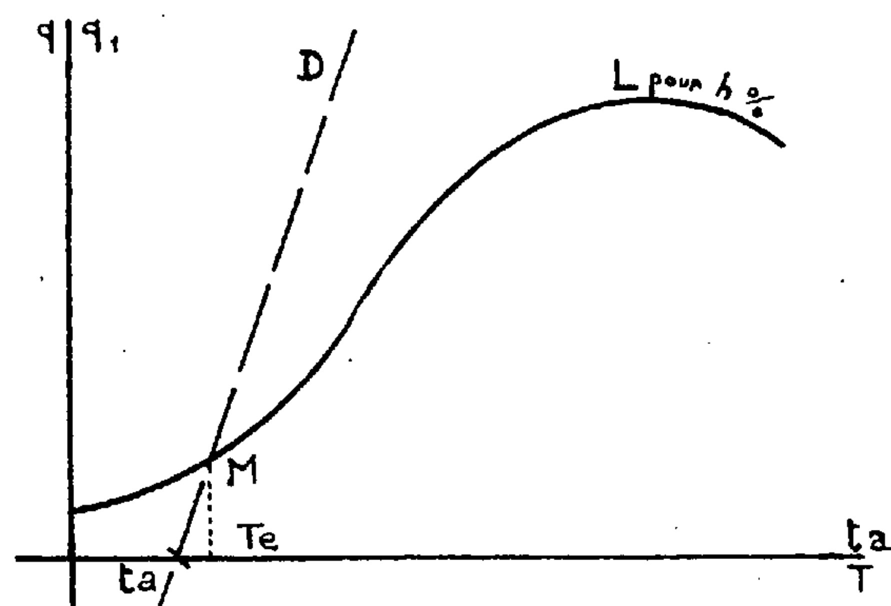


Fig. 1.

se déplace parallèlement à elle-même, pour une courbe L correspondant à une humidité *h* %, pour une enceinte donnée caractérisée par une pente A et pour des valeurs différentes de la température extérieure. On voit apparaître ainsi trois cas généraux et deux cas-limites.

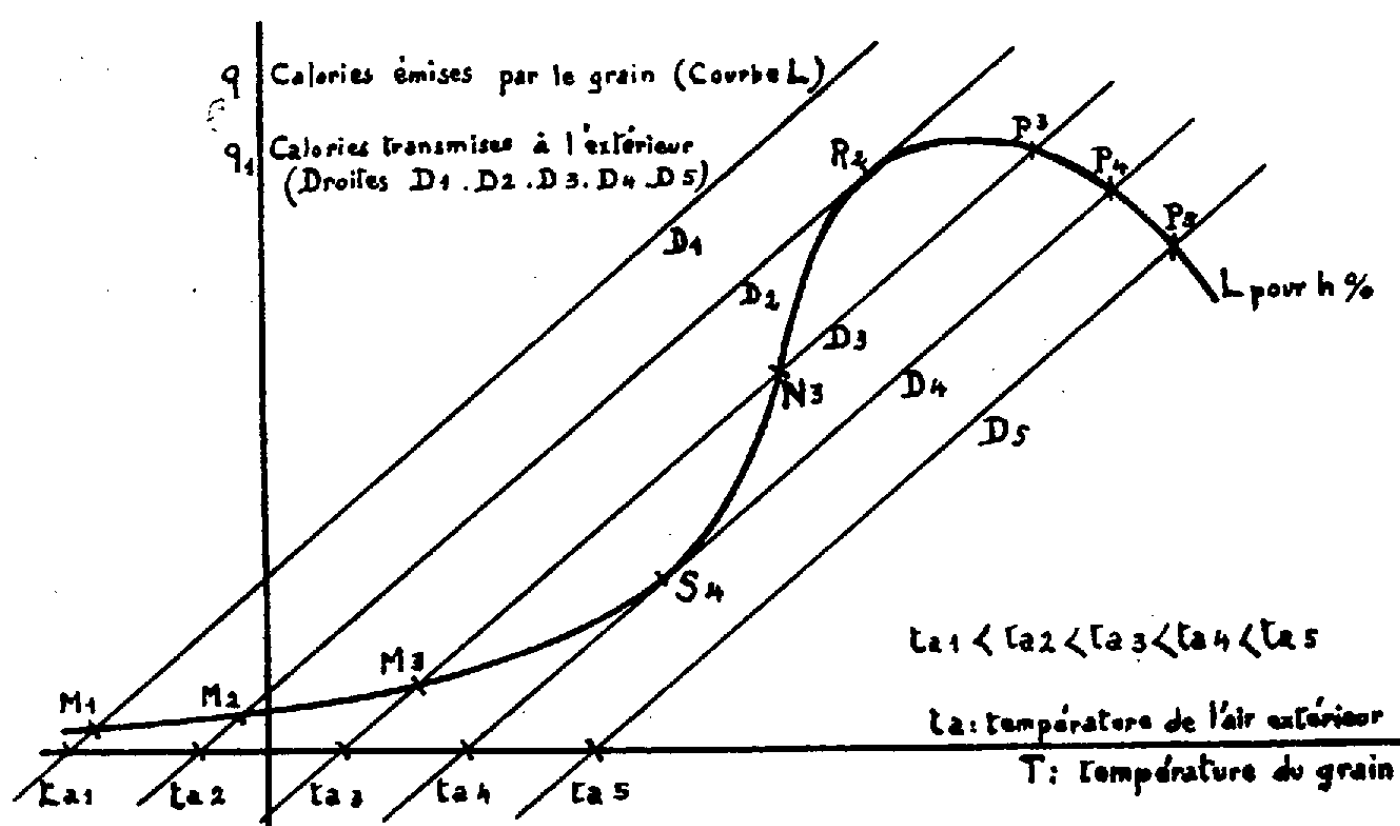


Fig. 2.

Cas généraux. — La position D_1 donne un point d'équilibre stable M_1 (et un seul) à température extérieure basse ta_1 : la *conservation est normale*. La position D_3 donne trois points d'équilibre; M_3 correspond à un équilibre stable et à une *conservation normale*, N_3 à un équilibre instable, P_3 à un équilibre stable, mais à une température élevée de la masse et à une conservation compromise.

Transgression du cas-limite IV. — Lorsque D se déplace de D_3 vers D_5 les points M_3 et N_3 disparaissent simultanément, après s'être confondus en S_4. Il ne reste plus qu'un point d'équilibre stable (de la famille des points P) qui correspond à la dégradation du grain à une température de ce grain qui s'est élevée très rapidement. Ce processus est fondamental; il est à souligner expressément parce qu'*il caractérise la brusque élévation de la température d'une masse de grain et la détérioration rapide de celle-ci.* Le raisonnement précédent est d'un haut intérêt , car il explique et met en évidence le cas brutal, si souvent constaté, de la dégradation quasi instantanée d'une masse de grain.

Transgression du cas-limite II. — Inversement et par analogie, lorsque D_3 rétrograde vers la gauche (baisse de t_a), P_3 suit L et le seul point possible représentant l'équilibre stable du grain est sur la branche haute de L ; c'est un point de la famille des points P et il continue à être un point de dégradation. Cette dégradation (si elle n'est pas définitive) ne pourra être arrêtée que lorsque la position de la droite D rétrograde vers la gauche au delà de D_2 ; les points P_3 et N_3 disparaissent tous les deux à la fois, après s'être rejoints en R_2 (cas -limite II). Il ne reste plus qu'un point d'équilibre stable (de la famille des points M) qui correspond à une stabilité à température basse avec conservation normale. Un exposé suivant, s'appuyant sur les intersections des droites D et des courbes L, permettra de faire apparaître les conditions qui caractériseront les enceintes les plus aptes à mieux conserver.

CHIMIE AGRICOLE. — *Détermination du* pH *et du pouvoir tampon de liquides tels que le vin par mesure de l'acidité de titration et de l'alcalinité des cendres.* Note de M. **Nicolas Roussopoulos**, présentée par M. Albert Demolon.

Dans les liquides tels que le vin l'acidité de titration est due à des acides organiques faibles s'y trouvant à l'état libre. D'autre part, l'alcalinité des cendres mesure la partie de ces acides à l'état de sels.

Soient *m* l'acidité de titration et *m'* l'alcalinité des cendres en milliéquivalents par litre. Ces données relatives à un mélange d'acides organiques faibles peuvent être rapportées à un acide monobasique faible unique (AH), ayant une constante de dissociation K, fonction des acides organiques réellement présents. On peut alors appliquer au liquide complexe la formule d'Henderson-Hasselbach, valable pour chacun des acides organiques faibles.

Nous aurons ainsi :

$$\text{(I)} \qquad \text{pH} = \text{pK} + \log\frac{(\bar{\text{A}})}{(\text{AH})}$$

ou

$$(\text{I}\alpha) \qquad \text{pH} = \text{pK} + \log\frac{\text{alcalinité des cendres en méquiv}}{\text{acidité de titration en méquiv}}.$$

Cette formule permet de déterminer, dans chaque cas particulier, la

valeur pK, caractéristique de la force moyenne des acides des milieux envisagés.

D'autre part, le pouvoir tampon est défini par le rapport dB/dpH (dB quantité d'une base forte qui, ajoutée au milieu, amène une variation de pH égale à dpH). Or, en différentiant l'équation (I) et en remarquant que $dB = - d(AH) = d(\overline{A})$, nous obtenons :

$$\text{(II)} \qquad \frac{dB}{dpH} = 2{,}303 \frac{(\overline{A})(AH)}{(\overline{A}) + (AH)} = 2{,}303 \frac{mm'}{m + m'}.$$

Pour une valeur donnée quelconque de la somme $(\overline{A}) + (AH)$, le produit $(\overline{A})(AH)$ [et par conséquent aussi la fraction $(\overline{A})(AH)/(\overline{A}) + (AH)$, devient maximum pour $(\overline{A}) = (AH)$. Dans ce cas, si c est la concentration totale de l'acide faible (libre et salifié), $(\overline{A}) = (AH) = c/2$ et $dB/dpH = 2{,}303\, c/4 = 0{,}576c$, c'est-à-dire que le pouvoir tampon est proportionnel à la concentration totale de l'acide faible.

La formule (II) montre que le pouvoir tampon des milieux considérés ci-dessus exprimé en centimètres cubes de base forte peut être déterminé en mesurant l'acidité de titration (AH) et l'alcalinité de leurs cendres $(\overline{A})$, et cela *indépendamment de la valeur des constantes de dissociation des acides présents*.

Il n'en est pas de même pour le calcul de pH au moyen de la formule (Iα). Dans ce cas, il faut connaître, en outre, la valeur pK ($= - \log K$), c'est-à-dire la valeur de la constante de dissociation de l'acide AH équivalent, par hypothèse, au mélange des acides réellement présents. A cet effet, connaissant l'acidité de titration, l'alcalinité des cendres et le pH mesuré directement, on peut calculer au moyen de la formule (Iα), pour chaque cas particulier, le pK correspondant. En disposant d'une documentation statistique suffisante, il est possible d'obtenir pour chaque catégorie de produits naturels, le pK à utiliser dans la formule (Iα), afin de calculer le pH.

Pour une série de 20 vins de Bordeaux nous avons obtenu pour pK une valeur moyenne de 3,9 (3,8 à 4,0). Le pouvoir tampon a oscillé entre 20 et 58 cm^3 NaOH/N par litre (valeur analogue à celles observées par Genevois et Ribereau-Gayon en France, Morani et Marimpietri en Italie). Le pH calculé a comporté une approximation de 0,1 unité dans la généralité des cas.

En résumé le pH, l'acidité de titration et l'alcalinité des cendres de liquides comme le vin sont liés par la relation :

$$pH = pK - \log \frac{\text{acidité de titration en méquiv}}{\text{alcalinité des cendres en méquiv}}.$$

Pour le cas des vins et moûts pK 3,9.

Le pouvoir tampon d'un tel liquide est donné par la formule rigoureuse suivante :

$$\frac{dB}{dpH} = 2{,}303 \frac{\text{acidité de titration en méquiv} \times \text{alcalinité des cendres en méquiv}}{\text{acidité de titration en méquiv} + \text{alcalinité des cendres en méquiv}}.$$

PHYSIOLOGIE. — *Relations entre la motricité du rumen et la glycémie chez le Mouton.* Note (*) de MM. **Henri Simonnet** et **Henri Le Bars**, transmise par M. André Mayer.

Il existe chez le Mouton un parallélisme entre les variations provoquées du taux de la glycémie et la fréquence et l'amplitude des contractions du rumen, l'hyperglycémie étant corrélative d'une inhibition, l'hypoglycémie d'une stimulation.

Chez les Herbivores ruminants le véritable repas n'est pas constitué par la préhension des aliments mais par la rumination. Ce phénomène a été surtout étudié du point de vue mécanique, mais son déterminisme et sa régulation restent obscurs.

Le fait que l'amplitude et la fréquence des contractions du rumen augmentent progressivement avant les périodes de rumination et se maintiennent à une valeur élevée pendant toute la durée de la mastication mérycique conduit à rapprocher ce phénomène des contractions de la faim que Cannon [1] et Carlson [2] ont mis en évidence chez les Monogastriques.

En vue de vérifier cette hypothèse, nous avons recherché s'il existait une relation entre les variations de la glycémie et la motricité du rumen chez le Mouton non anesthésié porteur d'une fistule permanente de ce réservoir selon la technique déjà décrite [3].

Deux aspects de la question ont été examinés : l'influence de l'hyperglycémie provoquée par l'injection intraveineuse de glucose et l'influence de l'hypoglycémie consécutive à l'injection d'insuline.

1. *Injection par voie intraveineuse d'une solution glucosée.* — Les doses de glucose ont varié de 0,2 à 1 g/kg. L'injection a été suivie d'une phase d'hyperglycémie (dosage par la méthode de Schäfer-Hartmann) suivie d'une phase d'hypoglycémie. Parallèlement on observe, après un temps de latence de 10 à 20 mn, une phase d'inhibition motrice qui persiste pendant toute la durée de l'hyperglycémie, puis une phase d'hypermotricité contemporaine de l'hypoglycémie secondaire.

Les doses faibles : 0,2 g/kg ne déterminent qu'une diminution progressive de l'amplitude des contractions. Sous l'action des doses fortes : 1 g/kg, l'inhibition porte à la fois sur la fréquence et sur l'amplitude des contractions (*fig.* 1).

2. *Action de l'insuline.* — Nous avons injecté par voie veineuse, en une seule fois, des doses d'insuline correspondant à 0,5 et 2 U. I./kg. Dans tous

---

(*) Séance du 14 septembre 1953.

(1) W. B. Cannon and A. L. Washburn, *Amer. J. Physiol.*, 29, 1912, p. 441.

(2) A. J. Carlson, *Amer. J. Physiol.*, 1913, 31, p. 175.

(3) H. Le Bars, R. Nitescu et H. Simonnet, *Acad. véter.*, séance du 11 juin 1953.

les cas, aussitôt après le repas ou après 12 ou 24 h de jeûne, on observe, après un temps de latence de 50 mn, une accélération progressive de la fréquence des contractions gastriques avec augmentation de l'amplitude et 80 à 120 mn après l'injection, le déclenchement de la rumination. La motricité reprend ses caractères normaux 2 h 30 à 3 h après l'injection. Il se produit parfois une inhibition secondaire de la motricité, en relation avec la phase d'hyperglycémie consécutive (*fig.* 2).

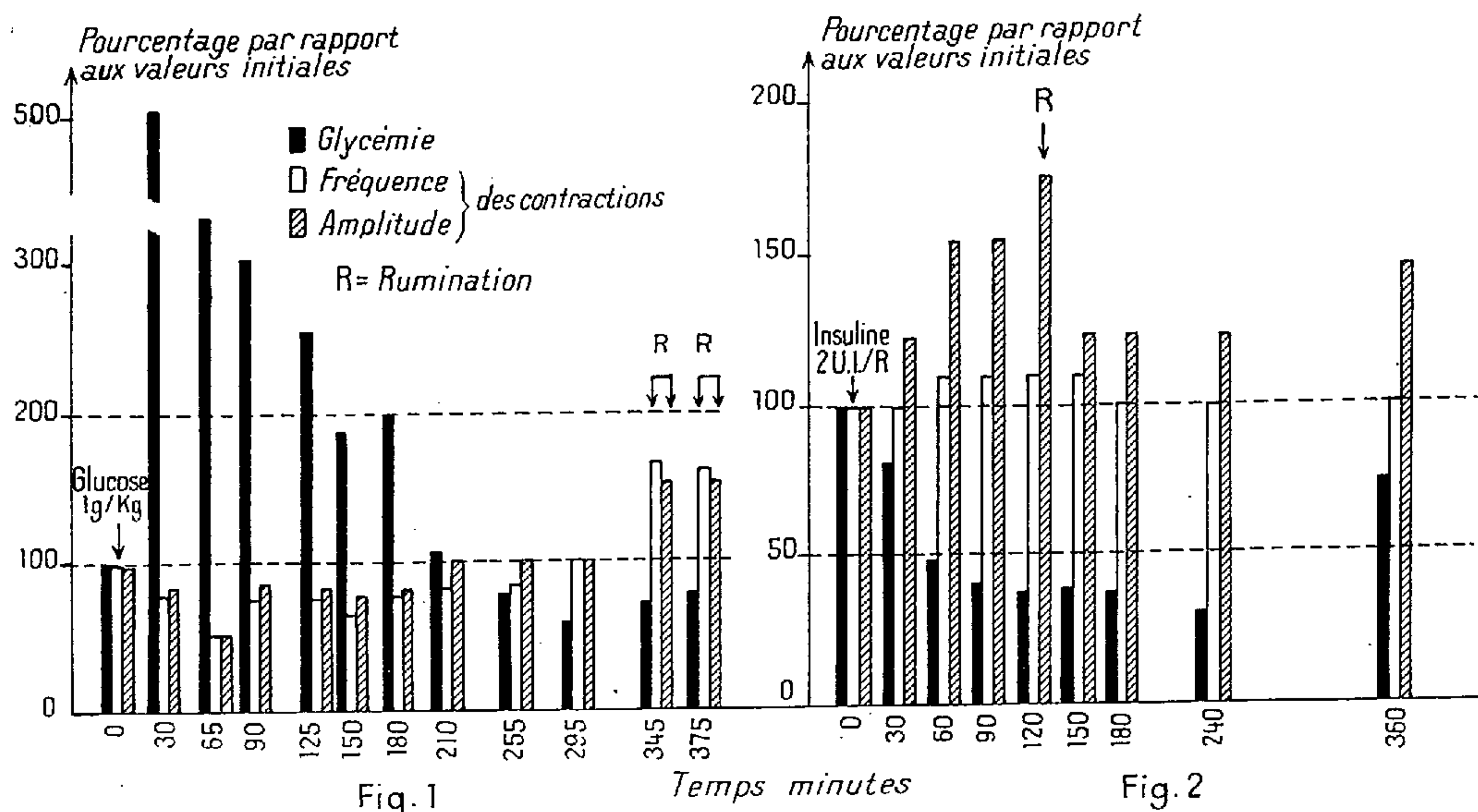


Fig. 1. — Influence de l'injection intra-veineuse d'une solution de glucose (1 g/kg) sur la motricité du rumen. Brebis n° 6, 43 kg. R : Rumination.

Fig. 2. — Influence de l'injection intra-veineuse d'insuline (2 U.I./kg) sur la motricité du rumen. Brebis n° 6, 43 kg.

Outre les modifications de la motricité gastrique, on observe dans ces conditions d'autres phénomènes en rapport avec la rumination : salivation, 30 mn après l'injection et, 10 mn plus tard, des mouvements de mastication à vide. Tout se passe comme si l'hypoglycémie mettait successivement en activité les centres de la salivation, de la mastication et de la rumination (*fig.* 2).

L'évolution du phénomène dans le temps est comparable quelle que soit la dose d'insuline utilisée : 0,5, 1 ou 2 U. I./kg. Toutefois l'accélération de la fréquence des contractions est plus marquée pour les doses de 1-2 U. I/kg.

Ces constatations montrent que la fréquence et l'amplitude des contractions du rumen chez le Mouton est en rapport avec le taux du glucose sanguin. L'hyperglycémie est corrélative d'un effet inhibiteur, l'hypoglycémie d'une excitation pouvant se traduire par le déclenchement de la rumination.

Ce phénomène est à rapprocher des observations de J. Mayer et coll. (4) qui montrent l'influence du taux de la glycémie sur l'appétit. Il fait entrer la motricité des réservoirs gastriques dans le cadre des régulations métaboliques et il peut donner une base humorale aux variations de la motricité du rumen observées dans les conditions normales.

BIOLOGIE. — *Homogreffes dans le testicule du Cobaye*. Note (*) de MM. **Max Aron**, **Alexandre Petrovitch**, **Claude Weill** et **Marc Deminatti**, présentée par M. Robert Courrier.

Il est généralement admis que l'homogreffe d'un tissu d'adulte à adulte chez les Mammifères est vouée à l'insuccès. Dans un Ouvrage récent (1) May écrit : «... nous pouvons dire que la greffe de tissus adultes ne réussit pas chez les Vertébrés supérieurs ».

Or nous avons obtenu des survies prolongées de fragments de glandes et organes divers dans le testicule du Cobaye et, en ce qui concerne certaines glandes, nous nous croyons autorisés, en raison de leur état fonctionnel et des délais de nos observations, à conclure à leur greffe effective.

Notre technique a simplement consisté à disposer dans la cavité d'un fin trocart, du côté de la pointe, de minimes fragments (d'un poids approximatif de 0,5 à 1 mg) de l'organe à transplanter, puis à introduire le trocart dans le testicule et à y refouler les fragments en poussant le mandrin préalablement en retrait.

Nous avons pratiqué cette opération chez des cobayes d'un poids allant de 125 à 800 g. Les organes à transplanter étaient empruntés à d'autres cobayes dont le poids a également varié de 50 à 610 g. Le poids des donneurs et des receveurs n'a pas influé sur les résultats.

L'organe que nous avons transplanté le plus souvent, avec un succès constant, est la *pars distalis* de l'hypophyse. Nos observations ont été faites après des délais de 2 jours à 16 semaines, et ont comporté 54 expériences, dont 18 de plus de 4 semaines. En aucun cas le transplant n'a dégénéré. Après une phase de dédifférenciation d'environ 2 semaines, il reprend une structure typique avec cellules chromophiles et chromophobes. Nous avons montré ailleurs (2) qu'il offre une activité sécrétrice dont l'effet retentit significativement sur les éléments du testicule à son voisinage, notamment sur la glande interstitielle. Après 1 mois, le transplant peut être tenu pour un greffon fonctionnel.

---

(4) J. Mayer and M. W. Bates, *Amer. J. Physiol.*, **168**, 1952, p. 812.

(*) Séance du 28 septembre 1953.

(1) *La Greffe*, Gallimard, Paris 1952, p. 43.

(2) *C. R. Soc. Biol.*, **147**, 1953, p. 495.

Dans les mêmes conditions, nous avons réussi la greffe de fragments thyroïdiens : ceux-ci ont montré une structure intacte après des délais respectifs de 3, 6 et 14 semaines. Même des fragments de rein ont survécu, 2 après 5 jours, 2 après 7 jours, 1 après 21 jours. La rate, le muscle, le pancréas, le foie ont présenté des survies notables, mais moins durables et avec une intégrité structurale moins satisfaisante [3].

Nos observations établissent donc que l'homogreffe de fragments de certains organes, particulièrement de préhypophyse et de thyroïde, peut être réalisée dans le testicule chez le Cobaye, alors qu'inoculés en d'autres organes de tels fragments sont voués à une rapide involution. Si l'on admet que l'échec, jusqu'ici constaté, des homogreffes dépend d'une réaction immunologique de l'organisme receveur, il convient de supposer qu'en milieu testiculaire, ou bien le transplant ne détermine pas cette réaction, ou bien y échappe.

Nos résultats semblent passibles d'applications multiples, dont on ne saurait exclure d'éventuelles applications thérapeutiques s'ils devaient se vérifier chez l'Homme.

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Sur les besoins nutritifs des gonades et de la syrinx des embryons d'oiseaux, en culture sur milieux synthétiques.* Note (*) de M[lle] **Katy Haffen** et M[me] **Émilienne Wolff**, présentée par M. Maurice Caullery.

Nous avons montré, en collaboration avec E. Wolff et M. Kieny [1], que l'on peut cultiver des organes embryonnaires sur des milieux synthétiques, comprenant exclusivement des sels minéraux, du glucose et un mélange d'acides aminés. Nous avons d'abord utilisé des mélanges complexes, contenant la plupart des acides aminés que l'on pouvait considérer, d'après des travaux antérieurs, comme favorables à la nutrition des organismes. Ces milieux permettent la survie, la différenciation et la croissance des organes explantés.

La question se posait de savoir si tous les constituants de ces milieux sont indispensables. Nous avons abordé ce problème, d'une part en soustrayant systématiquement aux milieux précédemment éprouvés un ou plusieurs acides aminés, d'autre part en étudiant l'efficacité de chacun

(3) W. U. Gardner et R. T. Hill (*Proceed. Soc. exp. Biol. and Med.* **32**, 1935, p. 1382) ont obtenu le maintien, dans le testicule de souriceau, d'hypophyses provenant de frères ou sœurs de la même portée, après des délais qui ont atteint une fois 4 semaines et une fois 8 semaines.

(*) Séance du 3 août 1953.

(1) *Comptes rendus*, **236**, 1953, p. 137; *J. Embr. and exp. Morph.*, **1**, 1953, p. 56-84.

des acides aminés isolés, puis en recomposant des mélanges simples à partir des plus efficaces d'entre eux. Nous avons éprouvé ces milieux sur les gonades et les syrinx de Poulet et de Canard et limité provisoirement nos investigations à leurs effets sur la survie et la différenciation.

Nous avions utilisé en particulier dans nos recherches antérieures le mélange de Bergmann et Niemann (²) contenant les acides aminés suivants : lysine, arginine, méthionine, histidine, acide glutamique, acide aspartique, proline, cystéine, tryptophane.

Aucun de ces acides aminés, employé isolément, ne s'est montré favorable à une survie de plus de 48 h, ni au progrès de la différenciation des organes mis en culture, à l'exception de la cystéine et de la méthionine. Les meilleurs résultats ont été obtenus avec la *cystéine*, qui a permis une survie de 4 à 11 jours et une différenciation normale des syrinx et des gonades femelles.

Le milieu à base de *cystéine* est amélioré par l'addition de méthionine et d'arginine. L'addition de lysine et de gluthation à ce dernier milieu ne change pas sensiblement les conditions de survie et de différenciation. Ces milieux apparaissent aussi favorables que le milieu de Bergmann à ces deux points de vue. Ils semblent cependant moins favorables à la croissance, estimée d'après les dimensions des explants. Des mitoses ont été observées dans de nombreux organes, mais les dosages de l'azote total permettront seuls de décider s'il y a croissance.

Des différences sont apparues entre les résultats des cultures de syrinx et de gonades dans ces différents milieux. Les syrinx de poulet et de canard, prélevées au moment de l'apparition de la première paire d'ébauches précartilagineuses, continuent leur différenciation dans les trois milieux précédemment cités. Cinq paires d'arcs cartilagineux se différencient, en même temps que la masse médiane du pessulus auquel elles s'unissent. En ajoutant de la lysine à la cystéine seule ou aux trois acides aminés cités plus haut, la croissance de la syrinx semble stimulée (²). Les explants augmentent de volume.

La différenciation des gonades indifférenciées de canard varie avec les milieux. Tous les milieux contenant de la cystéine sont favorables au développement ovarien, mais la cystéine seule ne permet pas la différenciation testiculaire de la médulla, qui demeure à l'état de cordons indifférenciés. L'addition de méthionine et d'arginine permet au contraire l'évolution normale des testicules.

Conclusion. — Parmi les acides aminés qui entrent dans la composition des milieux synthétiques favorables à la culture d'organes, la cystéine s'est montrée indispensable à la survie prolongée et à la différenciation.

(²) *J. Biol. Chem.*, 115, 1936, p. 77.

Elle ne paraît pas stimuler la croissance. D'autres acides aminés, tels que la méthionine et l'arginine, associés à la cystéine, favorisent certaines différenciations spéciales (testicule). Les dosages de l'azote total permettront de préciser quels sont les acides aminés qui, ajoutés aux précédents, sont indispensables à la croissance.

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — I. *Bourgeonnement et régénération chez les Hydres irradiées par les rayons* X. Note de MM. **Paul Brien** et **J.-P. Van Den Eeckhoudt**, présentée par M. Maurice Caullery.

Depuis les travaux de A. A. Zawarzin [1], G. S. Strelin [2], que confirme une récente publication de V. F. Evlakova [3], on sait que l'irradiation des Hydres, par les rayons X, a pour effet de faire disparaître les cellules interstitielles. Or, ces cellules constituent une véritable réserve embryonnaire aux dépens de laquelle se différencient les diverses lignées cellulaires qui composent l'ectoderme et certains éléments de l'endoderme. Elles prennent donc part à la croissance, au bourgeonnement et à la régénération. Aussi a-t-on conclu que ces propriétés se perdaient chez l'Hydre irradiée.

Nous avons repris ces irradiations sur *Hydra fusca*, sur des individus isolés ou sur des groupes de cinq à six individus placés dans une lame d'eau de 1 mm d'épaisseur à 12 cm de l'anticathode, de telle manière que chacune de ces Hydres reçoive 4 300 R pendant 10 mn [4]. Aussitôt après l'irradiation chaque Hydre est replacée dans un bol de 120 cm^3 d'eau originelle, à 19^0 (conditions des élevages au laboratoire).

Dans ces conditions, les Hydres restent apparemment normales pendant une dizaine de jours; elles continuent même à s'alimenter. Après cette période, variable d'un individu à l'autre, les Hydres manifestent des troubles graves; elles cessent de digérer et même de capter la nourriture; les tentacules s'amenuisent, perdent les boutons urticants à partir de la région proximale. La taille du polype diminue. La régression se précipite vers le vingtième jour; l'Hydre se désintègre dans les quatre à six semaines qui suivent l'irradiation, paraissant plus résistante à jeun que si elle est alimentée.

L'histologie de ces Hydres est très profondément modifiée. L'endoderme subit l'atteinte des rayons X; les cellules basales en sont éliminées; les cellules glandulaires altérées. Toutefois, les cellules gastriques paraissent

---

(1) *Roux. Arch. Entw.-Mech.*, 115, 1929, p. 1-26, 9 figures.

(2) *Roux. Arch. Entw.-Mech.*, 115, 1929, p. 27-51, 15 figures.

(3) *Publ. Acad. des Sc.*, Moscou (traduction anglaise), 4 pages, 3 figures.

(4) Tube Machlett AEG 50, fenêtre au béryllium, 50 000 V, 10 mA; filtre : 0,5 mm d'aluminium.

indemnes. Les perturbations subies par l'ectoderme sont plus visibles. Les paquets de cnidoblastes, intercalés entre les cellules épithélio-musculaires, sont les premiers touchés; 6 h après l'irradiation, on les voit s'histolyser puis disparaître. Au contraire, les sténothèles et les holotriches différenciés résistent. A partir du second jour l'ectoderme se vide des cellules interstitielles. Il en est totalement dépourvu au quatrième jour. Il n'est donc plus constitué que par les cellules épithélio-musculaires, entre lesquelles persistent, deci-delà, quelques nématocystes différenciés. Il est à remarquer que les cellules épithéliales, de l'un ou l'autre feuillet, non seulement résistent, mais restent actives pendant un certain temps au cours duquel elles manifestent une forte propension à la division mitotique.

Ces modifications de l'histologie de l'Hydre irradiée permettent de comprendre son comportement. La formation des cnidoblastes est suspendue; les tentacules en seront donc progressivement appauvris; la capture des proies, de plus en plus difficile. L'altération de l'endoderme trouble la digestion. La croissance cependant reste possible pendant quelques jours, au cours desquels l'Hydre irradiée, apparemment saine, continue à bourgeonner. Si, au moment de l'irradiation, l'Hydre possède un bourgeon avancé, celui-ci se détachera sous l'aspect d'une Hydre irradiée. Lorsque le bourgeon est au stade d'une hernie, il continuera sa croissance en une petite Hydre. Un ou deux bourgeons peuvent encore apparaître après l'irradiation et se développer en petits polypes tentaculés et pédonculés. Les Hydres ainsi formées sont de taille réduite; elles sont pâles, translucides; leurs tentacules sont grêles, totalement privés de boutons urticants ou ne possédant que quelques sténothèles; la bouche n'est point ouverte. Elles se détachent mais ne se nourrissent pas; elles ne tardent pas à se désintégrer.

Les Hydres irradiées depuis quatre jours, après section transversale ou longitudinale, sont capables de régénérer quoiqu'on ait prétendu. La régénération s'y poursuit selon les mêmes processus que dans des Hydres saines. Un bourrelet endodermique de cicatrisation, formé par rapprochement des lèvres de la blessure, ferme la cavité gastrique. Sur ce bouchon endodermique, les cellules épithéliales ectodermiques, du pourtour de la section, s'étalent et le recouvrent d'un mince épithélium monostratifié qui deviendra par la suite cylindrique. La cicatrisation est donc assurée par la seule collaboration des cellules différenciées des deux feuillets auxquelles se mêlent quelques nématocystes. Aucune cellule interstitielle n'intervient, alors qu'elles sont très actives dans la régénération des Hydres saines. Après trois jours, cependant, l'hypostome se forme; les tentacules apparaissent dans les cinquième ou sixième jour, dépourvus, il est vrai, de boutons urticants ou ne possédant que quelques sténothèles ou holotriches

ayant résisté à l'irradiation. La nouvelle Hydre ainsi reconstituée, sans intervention de cellules interstitielles, reste de petite taille, ne peut se nourrir, périclite et meurt après une dizaine de jours.

Conclusions. — Privée de cellules interstitielles à la suite de l'irradiation par les rayons X, l'Hydre maintient son aspect normal pendant un certain temps, au cours duquel les cellules épithéliales différenciées continuent à se diviser et assurent le bourgeonnement et la régénération. Toutefois les jeunes Hydres, ainsi reformées, ne sont pas viables. L'histogénèse et l'organogénèse ont donc pu être amorcées par les seules cellules différenciées du polype mais pour qu'elles puissent se poursuivre et s'achever jusqu'à la structure normale, les cellules interstitielles sont indispensables.

CYTOLOGIE. — *Formules chromosomiques nouvelles du genre* Erebia (*Lepid. Rhopal.*). Note de M. **Hubert de Lesse**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Dans une précédente Note [1], j'ai défini les formules chromosomiques de sept espèces du genre *Erebia* récoltées dans les Pyrénées, dont trois [*E. gorgone* Bsdv., *E. lefebvrei* (Bsdv.) et *E. hispania* Btlr.] sont absentes des Alpes. Dans le cas des deux premières, il devenait alors intéressant de rechercher les formules d'espèces alpines voisines ou du même groupe afin de savoir dans quelle mesure celles-ci différaient. D'autre part, il importait de vérifier, dans différents massifs montagneux, les nombres chromosomiques de *E. hispania* et *E. tyndarus* (Esp.), espèces que j'ai récemment séparées.

Matériel. — De nombreuses coupes effectuées sur les testicules des imagos ne m'ayant pas fourni de résultats, j'ai entrepris des élevages depuis l'œuf, afin de fixer les testicules des chenilles à taille. Dans un cas cependant [*E. mnestra* (Hb.)], la chenille a été trouvée en diapause dans la nature, au mois d'avril.

Le tableau ci-dessous et la figure rendent compte des résultats obtenus.

Espèces (♂).	Localité.	Spermatocyte. I.	Spermatocyte. II.	Nombre d'individus.
E. hispania rondoui Obth.....	Vallée d'Eyne 2000 m (Pyrénées-Orientales)	$n=24$	$n=24$	1
E. tyndarus tyndarus (Esp.)...	Ferret, 2000 m (Valais)	$n=10$ (*fig.* 1)	–	1
E. mnestra (Hb.).............	Saas Fée, 2000 m (Valais)	$n=12$ (*fig.* 2)	$n=12$	1
E. scipio Bsdv................	Casse Déserte 2200 m (Hautes-Alpes)	$n=22$ (*fig.* 3)	$n=22$	6

(1) *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 630.

Observations. — 1° En comparant ce tableau à celui que j'ai donné précédemment (*loc. cit.*), on remarque l'existence de groupes formés de nombres semblables. Ainsi, *E. mnestra* présente la même formule que *E. gorgone*, espèce voisine des Pyrénées. De même, *E. scipio* a celle de

Plaques équatoriales de la première division de maturation.

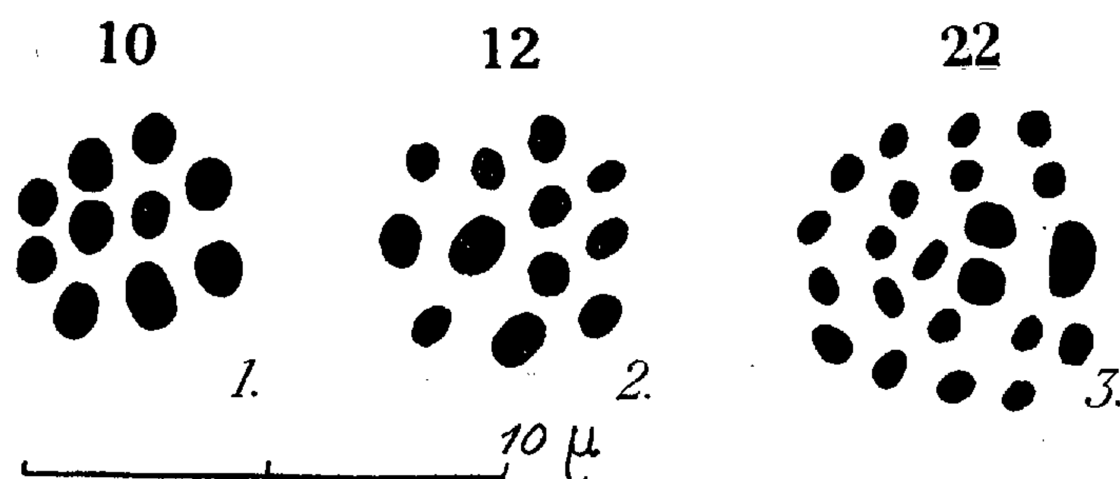


Fig. 1 : *Erebia tyndarus tyndarus* (Esp.) ($n = 10$). — Fig. 2 : *E. mnestra* (Hb.) ($n = 12$). Fig. 3 : *E. scipio* (Bsdv.) ($n = 22$).

E. lefebvrei, espèce pyrénéenne du même groupe. On connaît du reste déjà dans ce dernier les formules $n = 21$ [*E. melas* (Hbst)], $n = 22$ [*E. stirius* (Gdt.)], $n = 23$ [*E. styx* (Frr.)] et $n = 24$ [*E. montanus* (de Pr.)], toutes définies par Z. Lorkovic (²). Enfin, il existe une nette ressemblance de forme entre les chromosomes de *scipio* et *lefebvrei* et entre ceux de *mnestra* et *gorgone*.

2° Dans le cas de *E. hispania* et *E. tyndarus*, on constate deux faits : *a.* la formule $n = 24$, qui m'a permis de séparer *E. hispania rondoui* Obth. des Hautes-Pyrénées de *E. tyndarus* des Alpes, se retrouve chez les *rondoui* des Pyrénées-Orientales, dans une population complètement séparée et située à plus de 100 km de celles des Hautes-Pyrénées; *b.* au contraire, la formule $n = 10$ trouvée chez *E. tyndarus tyndarus* du Valais diffère de celle ($n = 8$) définie par Z. Lorkovic (³) chez les *tyndarus* des Alpes Juliennes. Par ailleurs, ce nombre $n = 10$ des *tyndarus* du Valais (⁴) est le même que celui de *E. cassioides* (R. et Hhnw.) séparé de *tyndarus* surtout d'après des différences de genitalia par B. C. S. Warren (⁵). Ceci pourrait donc remettre en question la séparation de *tyndarus* et *cassioides*, alors que celle d'*hispania* se trouve confirmée.

(²) *Chromosoma*, **11**, n° **2**, 1941, p. 155-191; *Z. Lepidopt.*, **11**, n° 3, 1952, p. 159-176.

(³) *Rev. Suisse de Zool.*, **56**, 1948, p. 243-249.

(⁴) Nombre déjà observé par Z. Lorkovic (sous presse) sur un imago que j'ai fixé en 1951 à Ferret (Valais).

(⁵) *The Entomologist*, 82, 1949, p. 97-104.

GÉNÉTIQUE. — *Sur des phénomènes d'incompatibilité entre souches d'origines différentes chez* Podospora anserina. Note de MM. **Georges Rizet** et **Karl Esser**, présentée par M. Roger Heim.

Les croisements entre souches *M* et *s*, d'origine géographique différente, sont semi-incompatibles. Les croisements entre souches F_1, issues de $M \times s$, sont, soit totalement fertiles, soit semi-incompatibles, soit totalement stériles. L'incompatibilité totale ou partielle ne se manifeste que lorsqu'il y a barrage; elle est sous la dépendance de trois couples de gènes au moins, dont l'un, vv_1, joue également un rôle dans le déterminisme de la formation des barrages.

Nous savons que les confrontations intéressant une souche *M* et une souche *s* fournissent en dehors du barrage dont nous avons commencé à préciser le déterminisme génétique (1) une autre irrégularité : les périthèces se forment à la limite du barrage comme dans une confrontation *S*/*s* (2), mais uniquement sur la souche *s*. Il s'agit d'une demi-stérilité comme on peut le montrer facilement par des expériences de spermatisation; alors que l'adjonction de microconidies *M* sur une souche *s* y provoque l'apparition de nombreuses fructifications, aucun périthèce ne se développe sur une souche *M* spermatisée par des microconidies *s*; ainsi dans les croisements $M \times s$ les ascogones *M* et les microconidies *s* ne fonctionnent pas On sait cependant que, séparément, ces éléments fonctionnent normalement dans les croisements $M \times M$, $s \times s$, $S \times s$: il ne s'agit donc pas d'une demi-stérilité banale, mais d'une demi-incompatibilité ou encore d'une incompatibilité non réciproque.

Il nous a paru intéressant de chercher à préciser le déterminisme génétique de ce phénomène auquel il ne semble pas que l'on connaisse d'équivalent.

Nous avons vu (*loc. cit.*) que les barrages observés entre *M* et *s* sont sous la dépendance de trois couples de gènes : tt_1, uu_1, vv_1, et que le croisement $M \times s$ fournissait en F_1 au moins huit types de souches : *g*, *h*, *i*, *j*, *k*, *l*, *M* et *s* chez lesquelles ces gènes sont associés de toutes les manières possibles. Nous avons croisé ces souches entre elles à plusieurs reprises; dans l'une des expériences 36 souches + et 43 souches —, appartenant aux divers types, ont permis de réaliser 1548 croisements dans lesquels nous avons observé la répartition des périthèces. On peut résumer l'ensemble des résultats obtenus de la manière suivante :

a. Les croisements où aucun barrage ne se manifeste, c'est-à-dire entre deux souches appartenant à un même groupe, sont toujours fertiles et les expériences de spermatisation réciproques correspondant à un certain

(1) G. Rizet, *Comptes rendus*, **237**, 1953, p. 666.

(2) G. Rizet, *Rev. Cytol. et Biol. vég.*, 13, 1942, p. 51-92.

nombre de ces croisements ont toujours fourni des périthèces. Il semble donc qu'un barrage soit nécessaire à l'existence de l'incompatibilité décrite.

Les croisements avec barrage conduisent à l'une des trois images suivantes : une double ligne de fructification traduit la fertilité des deux croisements réciproques, une simple ligne sur l'une des souches témoigne de la stérilité de l'un d'eux, enfin l'absence de périthèce implique l'existence d'un mécanisme de stérilité totale entre souches + et —.

b. Certaines des souches étudiées sont totalement fertiles : quel que soit le partenaire auquel on les confronte, on observe toujours deux lignes de périthèces. D'autres montrent, selon les confrontations réalisées les diverses modalités décrites : organes ♂ et ♀ fonctionnels, stérilité totale, stérilité des organes ♂ ou des organes ♀ ; enfin pour les autres, deux de ces quatre modalités manquent : stérilité totale et stérilité des organes ♂ ou des organes ♀.

c. Les diverses souches appartenant à une même catégorie : *g* ou *h* ou *i*, ... ne se comportent pas de la même manière quant à la distribution des périthèces; nous avons décelé deux, trois et même quatre sous-groupes à l'intérieur d'une même catégorie. Il semble donc qu'en dehors des couples tt_1, uu_1, $\varphi\varphi_1$, deux autres couples de gènes interviennent.

d. Mais il arrive que des souches appartenant à des groupes différents aient exactement le même comportement : par exemple certaines souches *g*, *h* et *l*; *i* et *j*; *s* et *k*; *h* et *M*. Ces souches diffèrent parfois par les gènes t et t_1, ou u et u_1, mais elles portent toujours le même allèle du couple $\varphi\varphi_1$.

e. Dans tous les cas où aucun périthèce ne se forme : entre certaines souches *g* et *i*; *g* et *j*; *h* et *i*; *h* et *j*; *l* et *i*; *l* et *j*, l'une des deux souches croisées porte le gène φ, l'autre le gène φ_1.

f. La comparaison des formules génétiques des souches dont le croisement conduit à une semi-incompatibilité ne fournit aucune indication sur ce phénomène, les différences observées intéressant les trois couples de gènes connus.

L'intervention dans le déterminisme des phénomènes d'incompatibilité décrits du couple $\varphi\varphi_1$, dont on sait déjà qu'il joue un rôle dans la formation des barrages et l'absence d'incompatibilité dans les confrontations ne montrant pas de barrage suggèrent que ces deux phénomènes pourraient ne pas être totalement indépendants. Ils le sont cependant au moins partiellement puisque d'une part les couples tt_1 et uu_1, déjà connus, ne paraissent pas jouer de rôle dans le déterminisme de l'incompatibilité et que, d'autre part, nous avons dû postuler l'intervention d'au moins deux couples de gènes, responsables des diverses modalités de cette incompatibilité et qui ne paraissent jouer aucun rôle dans le déterminisme de la formation des barrages.

GÉNÉTIQUE. — *Sur l'anomalie « Iris brun » chez* Rana esculenta *L. et chez* Rana temporaria *L.* Note de M. **Jean Rostand**, présentée par M. Maurice Caullery.

Parmi plusieurs centaines de Grenouilles vertes (*Rana esculenta* L.) récoltées dans un étang situé à Champdieu (Loire), se trouvait un individu qui se distinguait dès l'abord par l'aspect singulier de ses yeux. Chez cet animal, de sexe mâle et d'âge adulte, l'iris n'était point doré en tout ou partie, comme il l'est ordinairement dans cette espèce, mais d'un brun très foncé, presque noir, sans la moindre tache ou poussière d'or. Même le fin cercle doré qui borde constamment la pupille était absent, de sorte que celle-ci se confondait avec l'iris et que, pour en apercevoir le contour, il fallait faire usage de la loupe : en un mot, c'est l'œil tout entier qui paraissait « noir », et cette coloration uniforme le faisait paraître plus saillant et volumineux.

En outre, le corps de cette Grenouille n'est pas du vert habituel en cette espèce; il tire sur le brun olivâtre; un peu de jaune clair orne les flancs et la base des cuisses; le ventre n'est pas franchement blanc, mais de teinte carnée, il est semé de petites macules gris-clair, qui s'étendent jusqu'à la gorge et à la face ventrale des cuisses. Le tympan est doré.

Si l'on place l'animal devant une forte source lumineuse, on constate que le tégument est un peu moins opaque qu'il ne l'est chez les exemplaires typiques.

L'animal présente un comportement normal; il se nourrit bien, et sa vitalité ne paraît nullement amoindrie après une année entière de captivité (octobre 1952-1953).

Cette anomalie de la pigmentation, qui est surtout frappante en ce qui concerne l'iris, est certainement fort rare, car c'est la première fois que je l'observe chez *Rana esculenta*, bien que des milliers d'exemplaires de cette espèce, jeunes et adultes, me soient passés entre les mains depuis que je recherche attentivement les anomalies des Batraciens.

Elle est sans doute comparable à celle dont parle G. A. Boulenger dans son Ouvrage classique ([1]), et qu'il rattache au mélanisme. Un jeune exemplaire mâle de *Rana esculenta*, ayant été récolté par ce naturaliste dans un marais proche de la côte belge, répondait, en effet, au signalement suivant : dos brun, presque noir; partie postérieure des cuisses et face ventrale sans pigment, d'une couleur chair transparente; iris noir sans trace d'or. D'après Boulenger, des exemplaires mélaniques de ce type auraient été décrits dans cette espèce par Dugès, Héron-Royer, Vaillant.

Eu égard à la rareté des anomalies génétiques chez *Rana esculenta*, et,

---

([1]) *The Tailless Batrachians of Europe, Ray Society*, I, p. 28.

plus généralement, chez les Batraciens Anoures, il était indiqué de chercher à savoir si l'anomalie « iris brun » était transmissible à la descendance. J'ai donc fait reproduire le mâle anormal : sa semence ayant été obtenue par stimulation hypophysaire (technique de De Robertis, Burgos et Breyter), j'en ai fécondé deux pontes, obtenues par le même procédé chez des femelles normales (« iris doré »). Des centaines de larves naquirent de l'une et de l'autre pontes; elles étaient toutes parfaitement normales quant à la pigmentation, et notamment quant à la coloration de l'iris. Celle-ci est très précocement décelable : dès que les larves sont âgées de quelques jours, on voit un peu d'or se déposer dans la membrane iridienne.

Le caractère « iris brun », s'il est héréditaire comme on peut le présumer, n'est donc certainement pas dominant par rapport au caractère « iris doré ». Au cas où il se transmettrait sur le mode récessif, il n'apparaîtrait que dans la descendance de deux sujets à « iris brun ». Or, je n'ai pu jusqu'ici, malgré d'insistantes recherches, trouver une *Rana esculenta* femelle qui présentât ce caractère.

En revanche, dans un lot de Grenouilles rousses (*Rana temporaria*) provenant de Hennezel (Vosges), j'ai trouvé encore un sujet mâle qui montrait une anomalie très voisine de celle dont il vient d'être question. L'iris était uniformément brun foncé, sans la moindre tache d'or; toutefois, la pigmentation générale du corps n'offrait rien de particulier. J'ai fait reproduire ce mâle anormal : deux pontes de femelles normales (« iris doré ») ayant été fécondées par sa semence, des centaines de larves furent obtenues, toutes à yeux normaux, sauf une seule, qui présentait, d'un côté seulement, un iris presque entièrement brun : peut-être une mutation somatique s'était-elle produite dans l'une des cellules embryonnaires de l'iris, mutation qui eût permis au caractère « iris brun » de se manifester partiellement.

D'après Boulenger [2], un mâle mélanique de *Rana græca* aurait été trouvé en Italie, à Monte Morello, par le comte Peracca; l'animal se caractérisait par l'absence de pigment clair; la gorge et le ventre étaient transparents; les parties inférieures du corps étaient d'un rose brun presque uniforme; les marques sombres des membres et des tempes n'étaient que faiblement indiquées; l'iris était brun foncé, sans trace d'or.

On notera que ces quelques cas de Grenouilles à iris brun concernent des sujets mâles. S'il s'agissait d'une anomalie à hérédité liée au sexe, son étude serait évidemment fructueuse pour la génétique sexuelle des *Rana*. De toute façon, il conviendra de s'assurer du caractère héréditaire de cette anomalie, ce qui sera possible dès qu'on aura trouvé une femelle à « iris brun », que l'on pourra faire reproduire, soit en l'unissant à un mâle « iris brun », soit même en pratiquant une parthénogenèse ou une gynogenèse.

---

(2) *Ibid.*, II, p. 316.

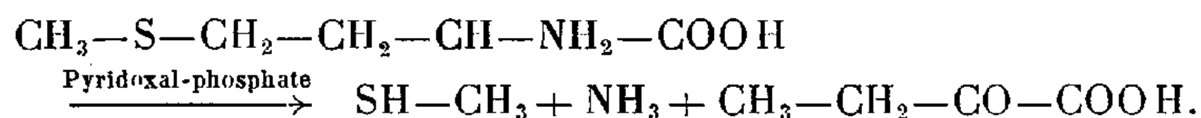
Sur plus de 100 000 crapauds ordinaires (*Bufo bufo*) examinés à ce jour, je n'ai pas trouvé un seul exemplaire à iris brun.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *La L-méthionine démercapto-désaminase : un nouvel enzyme à pyridoxal-phosphate.* Note de Mlle **Susan Wiesendanger** et M. **Bention Nisman**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Les extraits de *Cl. sporogenes* obtenus par traitement ultrasonique [1] [2], désaminent non oxydativement les isomères naturels des acides aminés suivants : sérine, thréonine, cystéine, phénylalanine et méthionine. Le fractionnement de ces extraits par le sulfate d'ammonium nous a permis d'obtenir une fraction contenant la plus grande partie de l'activité enzymatique désaminante envers la thréonine et la méthionine. La présente Note a pour objet de décrire les propriétés de l'enzyme qui désamine la méthionine et en détache simultanément le groupement méthyl-mercaptan, enzyme que nous appellerons : la *L-méthionine démercapto-désaminase.*

Préparation de l'enzyme. — L'extrait bactérien [1], [2] est additionné de $SO_4(NH_4)_2$ solide, la fraction contenant le maximum d'activité enzymatique précipité entre 42 et 55 % de saturation de sulfate d'ammoniaque. Ce précipité est dialysé contre de l'eau distillée à 0°.

Réaction catalysée. — La L-méthionine est simultanément désaminée et démercaptylée suivant la réaction



$$CH_3-S-CH_2-CH_2-CH-NH_2-COOH \xrightarrow{\text{Pyridoxal-phosphate}} SH-CH_3 + NH_3 + CH_3-CH_2-CO-COOH.$$

La réaction de dégradation a été suivi par dosage de l'ammoniaque, soit de l'acide α-cétonique, soit encore du méthyl-mercaptan formé. Tous ces produits de la réaction ont été convenablement caractérisés. Le méthyl-mercaptan formé au cours de la réaction peut être décelé qualitativement par la réaction colorée (rouge pourpre) que ce corps donne en présence de nitroprussiate de Na en milieu alcalin. Avec le $HgCl_2$ en milieu acide, le méthyl-mercaptan nous a donné un précipité blanc grisâtre qui après analyse s'est montré correspondre à $CH_3S-HgCl$.

L'acide α-cétobutyrique a été caractérisée par sa 2.4-dinitrophénylhydrazone (F 197°).

Dépendance de la réaction enzymatique de pyridoxal-phosphate. — La fraction précipitant entre 0,42-0,55 sat. $SO_4(NH_4)_2$, après dialyse, est totalement inactive en l'absence de pyridoxal-phosphate. La figure montre qu'en présence

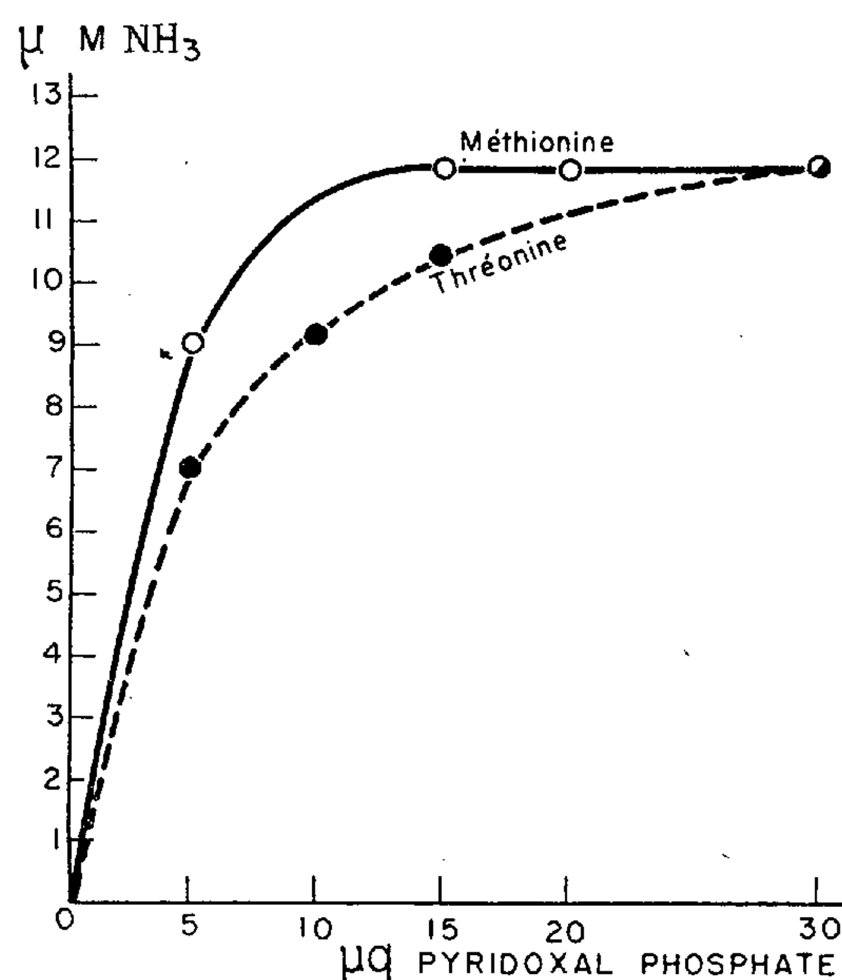
---

(1) B. Nisman et J. Mager, *Nature*, London, **169**, 1952, p. 243.
(2) B. Nisman, *The Stickland reaction. Bacteriol. Rev.* (sous-presse).

d'une concentration saturante de méthionine le système est saturé avec 5 μg de pyridoxal-phosphate par millilitre.

Spécificité enzymatique. — L'enzyme n'attaque pas la D-méthionine. Le pH optimum de la réaction de dégradation se situe entre 7,5 et 8.

Cinétique de la réaction. — La constante de Michaelis (Ks) calculée correspond à une concentration de substrat de l'ordre de $6 \cdot 10^{-3}$ M.



La présence dans la même fraction protéique d'une autre désaminase, active sur la *l*-thréonine mais pas sur la sérine semble démontrer que les désaminases bactériennes de la sérine et de la thréonine sont des enzymes indépendants contrairement aux résultats obtenus avec les enzymes de *Neurospra crassa* ([3]). Un autre fait qui se dégage de nos résultats est la participation du pyridoxal-phosphate à la désamination des *L-amino-acides*.

Les propriétés de la thréonine désaminase se rapprochent de celles de la L-méthionine démercapto-désaminase par l'exigence en pyridoxal-phosphate. Nous reviendrons ultérieurement sur les propriétés de cet enzyme.

PHARMACODYNAMIE. — *Sur la toxicité comparée de l'éthylvanilline et du dialdéhyde hydroxy-4 éthoxy-5 isophtalique.* Note de M. **Fernand Caujolle**, M[lles] **Denise Meynier** et **Claude Moscarella**, présentée par M. Gabriel Bertrand.

La fabrication industrielle de l'hydroxy-4 éthoxy-5 benzaldéhyde, impro-

([3]) C. Janofsky et J.-L. Reissig, *J. Biol. Chem.*, 202, 1953, p. 567.

prement appelée éthylvanilline, peut être réalisée à partir du guéthol par la méthode de Reimer et Tiemann. Cette fabrication donne naissance à de petites proportions de dialdéhyde hydroxy-4 éthoxy-5 isophtalique, ainsi que l'ont établi J. et P. de Koetschet (1) et C. Favre (2).

Nous avons étudié comparativement la toxicité immédiate de l'éthylvanilline et du dialdéhyde correspondant, chez le Chien chloralosé, suivant la technique de perfusion intraveineuse lente déjà employée pour comparer la toxicité de la vanilline et de son dialdéhyde (3).

L'éthylvanilline a été mise en solution aqueuse à 1,5 % à la faveur de carbonate de sodium ajouté en quantité théorique (pH de la solution 8,3). Les effets tensionnels qu'elle détermine sont voisins de ceux provoqués par la vanilline, toutefois la chute de la tension sanguine s'accompagne d'une diminution de la différentielle, ce qui ne s'observe pas avec la vanilline. Le rythme respiratoire est toujours accéléré et quelquefois amplifié. Le réflexe à l'occlusion des carotides est presque annulé et le réflexe oculocardiaque très diminué. L'apnée terminale et l'arrêt du cœur sont simultanés. La dose léthale, déterminée sur 6 chiens, est de 0,76 g/kg.

Le dialdéhyde hydroxy-4 éthoxy-5 isophtalique a été dissous, à 1 %, dans du sérum physiologique, additionné de la quantité théorique de carbonate de sodium; le pH de la solution obtenue est de 8,2.

La tension sanguine se maintient à son niveau initial jusqu'à l'effondrement terminal. Des crises convulsives apparaissent avant que le tiers de la dose toxique ait été injecté, ces crises deviennent progressivement subintrantes, elles s'accompagnent d'une polypnée très intense; les phénomènes convulsifs ainsi observés par leur continuité déterminent un état de mal tandis que les crises homologues provoquées par le dialdéhyde hydroxyméthoxy-5 isophtalique sont entrecoupées de courtes phases de rémission. Après chaque paroxysme convulsif apparaissent des apnées, qui deviennent de plus en plus fréquentes et prolongées. L'apnée terminale précède de 2 à 3 mn l'arrêt du cœur. La dose léthale, déterminée sur 6 chiens, est de 0,29 g/kg.

Au cours de l'intoxication par l'éthylvanilline et le dialdéhyde isophtalique correspondant s'observe une mydriase très nette, qu'il ne nous a pas été donné de constater au cours de l'intoxication par la vanilline (3).

Ainsi la substitution du radical méthoxy par le radical éthoxy, en position 5, renforce considérablement la toxicité immédiate de la vanilline et du dialdéhyde isophtalique correspondant.

---

(1) *Helv. Chim. Acta*, 13, 1930, p. 482.

(2) *Helv. Chim. Acta*, 3, 1953, p. 19.

(3) F. Caujolle, D. Meynier et C. Moscarella, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 2549.

MICROBIOLOGIE. — *Les microcoques de la flore superficielle des fromages à pâte molle.* Note de M. **Jean Jacquet** et Mme **Lottie Steeg**, présentée par M. Gaston Ramon.

Il existe à la surface de nombreux fromages à pâte molle affinés, notamment des camemberts, une flore microbienne dans laquelle on reconnaît, en dehors de formes bacillaires, assimilables pour la plupart au *Bacterium linens*, de très abondants microcoques. Les propriétés de ces derniers méritaient d'être étudiées et comparées avec celles des Micrococcacés que nous avons envisagés précédemment (1), (2), (3).

On peut répartir les microcoques des fromages en quatre catégories :

I. Des espèces, faiblement gram-positives, se présentent en diplocoques ou en petits amas et proches de *Micrococcus Frendenreichi*. Les cultures sur gélose sont blanc-grisâtre.

II. Des espèces, fortement gram-positives, se présentant en gros amas, à cultures sur gélose, de couleur dorée.

III. Des espèces, fortement gram-positives, à cellules en gros amas et à cultures citrines. Quelques-unes, cependant, sont en diplocoques ou en petits amas, formant ainsi passage avec les variétés du groupe I.

IV. Des espèces, encore nettement gram-positives, à cellules un peu plus petites mais associées en grosses masses, dont les cultures sont blanches.

La plupart des souches de ces trois derniers groupes sont rattachables à *Micrococcus conglomeratus*, surtout lorsqu'elles sont dorées ou citrines. D'autres sont très proches de *M. caseolyticus*, *M. candidus*, *M. epidermidis*, dont elles ne doivent représenter que des variétés particulières.

Tous ces microcoques sont aérobies. Ils ne sécrètent ni hémolysine, ni coagulase, ce qui les éloigne, singulièrement, malgré leur morphologie, des staphylocoques vrais. Ils ne produisent pas d'indol, ni d'hydrogène sulfuré.

La température optimum de culture est de 24° C. Ces germes sont souvent tués en 5 mn à 60°. Quelques espèces ne le sont qu'entre 70 et 80°.

Ils forment des acides à partir du lévulose, du glucose, du mannose, du saccharose mais n'en donnent pas à partir du glycérol, du raffinose, du rhamnose, de la dulcite et de la dextrine.

Les genres des catégories II à IV peuvent utiliser comme source unique d'azote le phosphate d'ammonium, les nitrites, les nitrates, l'urée, l'aspa-

(1) J. Jacquet, R. Richou, Mme L. Steeg, P. Julienne et C. Gerbeaux, *Comptes rendus*, **234**, 1952, p. 255.

(2) J. Jacquet, R. Richou, Mme L. Steeg, G. Gerbeaux et P. Julienne, *Comptes rendus*, **234**, 1952, p. 1920.

(3) R. Richou, J. Jacquet, C. Gerbeaux et P. Julienne, *Rev. Immun.*, 16, 1952, p. 245.

ragine, les peptones. Cependant la culture n'est vraiment abondante qu'avec l'asparagine, la peptone (ou les nitrites, pour le groupe IV seulement). Les variétés du groupe I ne poussent pas en eau de levure. Toutes les autres, ont, au contraire, leur croissance exaltée par les extraits de levure.

Presque toutes les souches réduisent, parfois rapidement et fortement, les nitrates en nitrites. L'attaque de la gélatine semble constante, mais très faible pour les espèces du groupe I qui hydrolysent nettement, en revanche, le caséinate de chaux gélosé, en 48 h. Pour les autres catégories, cette dernière attaque n'est vraiment sensible qu'en l'absence d'une forme plus favorable d'azote, provenant notamment des levures. En milieu liquide, la digestion du caséinate par certaines espèces des groupes II à IV est caractérisée par un temps de latence relativement long, de l'ordre de 15 à 21 jours. La dégradation se produit ensuite rapidement, libérant surtout de l'ammoniaque et des polypeptides ainsi que des acides aminés. Il existe enfin, des variétés qui ne montrent pas de temps de latence. De toutes façons, l'hydrolyse aboutit à la formation de produits solubles aromatiques qui rappellent le goût des fromages affinés.

Presque tous ces microcoques hydrolysent, parfois très activement, le sérum coagulé. Deux souches du groupe I secrétaient, en outre, une tyrosinase capable de former des pigments brun-noir du type de la mélanine.

Généralement, dans le lait tournesolé, les germes du groupe II, produisent, successivement, une acidification puis une réduction du colorant, enfin une coagulation en 48 h du produit qui est ensuite digéré. Les souches III ont un effet analogue, mais sans digestion finale. Les variétés IV acidifient mais ne coagulent qu'au bout de 8 jours.

L'activité lipolytique de tous ces microcoques est très faible. Une seule souche (du type II) secrétait mais en petite quantité, une lipase active sur la crème ou le beurre.

Par leurs diverses propriétés, les microcoques, agents de l'affinage des fromages à pâte molle, se séparent nettement des staphylocoques vrais et se rapprochent beaucoup des « mammocoques » étudiés antérieurement [1]. L'homogénéité du groupe semble être conférée par une thermorésistance atténuée et surtout une activité protéolytique certaine.

A 15 h 50 m l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 17 h 30 m.

R. C.

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 12 OCTOBRE 1953.

PRÉSIDENCE DE M. AUGUSTE CHEVALIER.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS
DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE

CHIMIE ORGANIQUE. — *Aptitude de la triple liaison à la résonance. Halochromie des carbinols triphénylpropargyliques p-méthoxylés.* Note (*) de MM. **CHARLES DUFRAISSE, ANDRÉ ETIENNE** et **JAIME VALLS**.

Les propriétés halochromes des carbinols triphénylpropargyliques *p*-méthoxylés ont été étudiées et comparées à celles des carbinols *p*-diméthylaminés correspondants. Le pouvoir bathochrome élevé de la liaison acétylénique a été confirmé. Il est signalé que, contrairement aux carbinols *p*-diméthylaminés, les carbinols *p*-méthoxylés sont transformables en rubrènes.

La propriété qu'a l'atome d'oxygène de former des sels du type onium par addition coordinative des acides ne joue en chimie qu'un rôle bien effacé au regard de celle de l'atome d'azote; il n'en est généralement pas tenu compte, hormis quelques cas exceptionnels remarquables, sels pyryliums entre autres.

Il y a pourtant un parallélisme assez étroit entre les deux sortes de sels, surtout quand la stabilité des sels oxoniums se trouve accrue par résonance. Ainsi en est-il, par exemple, dans la série des polyarylméthanes, où correspondent aux sels azotés, de type fuchsonimonium, des sels oxygénés pour lesquels a été proposé le nom caractéristique de sels « fuchsonium » ([1]).

Une comparaison entre les sels des deux éléments s'est imposée à nous comme suite normale à un travail sur les alcools triphénylpropargyliques *p*-diméthylaminés ([2]), ([3]). D'une part, en effet, ces corps forment avec les acides des colorants apparentés au type fuschsonimonium, dont ils diffèrent seulement par l'intercalation d'une triple liaison acétylénique entre l'un des

---

(*) Séance du 5 octobre 1953.

([1]) CH. DUFRAISSE et J. ROBERT, *Comptes rendus*, 231, 1950, p. 197.

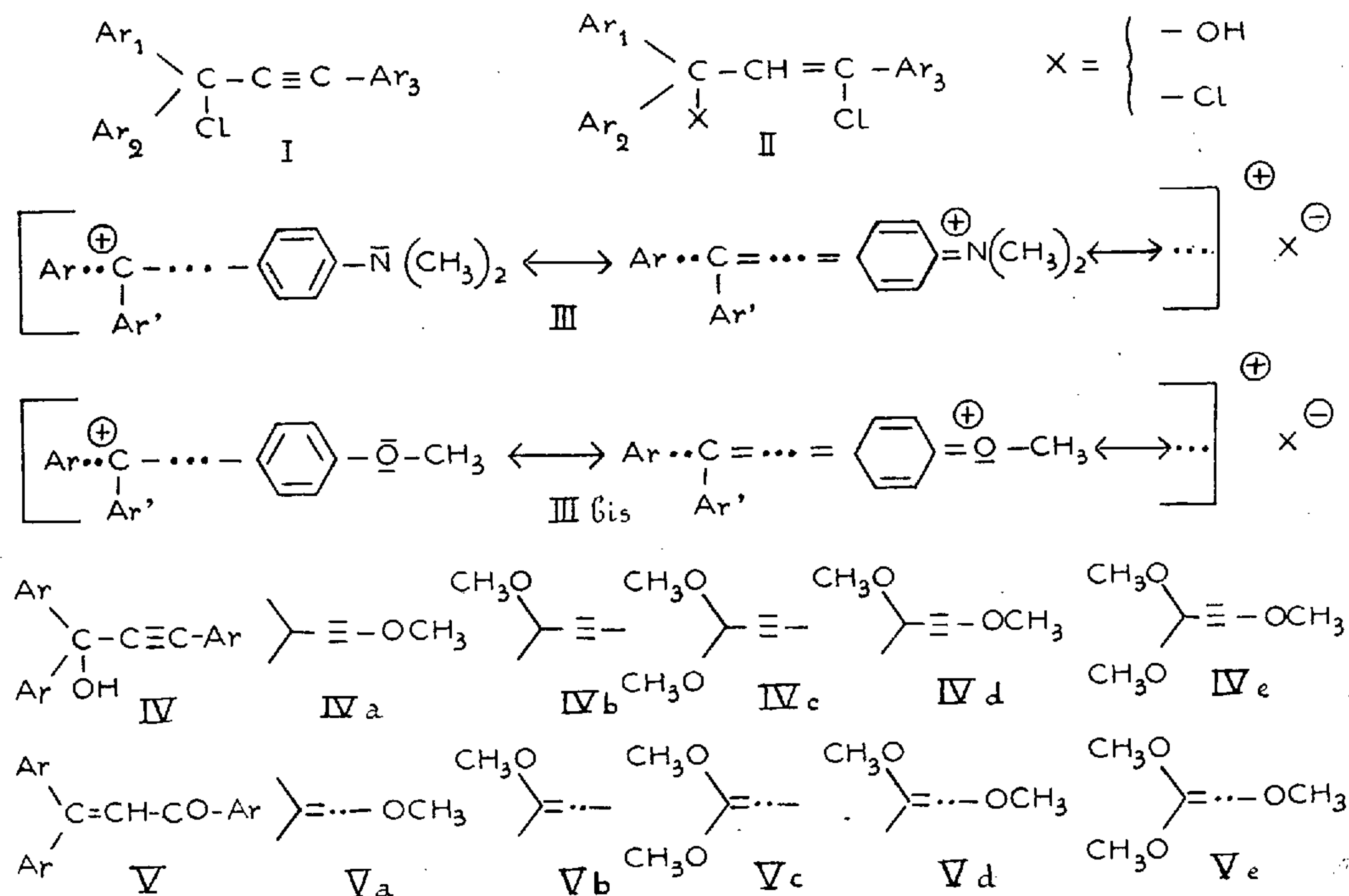
([2]) CH. DUFRAISSE, J. LEFRANCQ et P. BARBIÉRI, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 69, 1950, p. 380.

([3]) CH. DUFRAISSE, A. ÉTIENNE et P. BARBIÉRI, *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 1043.

aryles et le carbone méthanique. D'autre part, ces mêmes corps se refusent à former les rubrènes aminés par la voie dite de la « réaction rubrénique », à laquelle pourtant les promettait leur constitution triarylpropargylique, par l'intermédiaire de leurs esters, I. Comme les sels colorés, III, représentent la forme tautomère ionique de ces esters, il s'ensuit que l'aptitude à former l'ion coloré paraît inverse de l'aptitude à former les rubrènes. Il en avait été conclu (²), que, dans le mécanisme de la réaction rubrénique, l'état ionisé ne doit pas être le rouage intermédiaire entre l'ester propargylique, I, et les rubrènes.

Pour contrôler cette supposition il convenait d'opérer sur des alcools triarylpropargyliques doués également de propriétés halochromes incontestables, mais, toutefois, en moins accentué que les corps azotés, comme il en est avec les corps méthoxylés correspondant aux dérivés diméthylaminés de nos études antérieures. Nous présentons tout d'abord des phénomènes d'halochromie.

Ces alcools triphénylpropargyliques *p*-méthoxylés : $C_{22}H_{18}O_2$, IV*a*, (F_{inst} 68°); $C_{22}H_{18}O_2$, IV*b*, (F_{inst} 100°); $C_{23}H_{20}O_3$, IV*c*, (F_{inst} 96°); $C_{23}H_{20}O_3$, IV*d*, (F_{inst} 90); $C_{24}H_{22}O_4$, IV*e*, (huileux) ont été préparés par réaction d'un phényléthinyllithien, méthoxylé ou non, sur la benzophénone voulue.



Tous ces corps, incolores, donnent des sels, III *bis*, puissamment colorés, avec les acides. Cette halochromie se distingue dès l'abord de celle des corps diméthylaminés correspondants par deux caractères importants pour l'objet de nos recherches : d'une part la coloration n'apparaît qu'en présence d'acide fort, d'autre part, les esters chlorhydriques incolores, I, ou les dérivés chlorés II,

obtenus par action du ClH sec sur les carbinols, sont stables et ne se transforment pas spontanément en sels colorés. Les carbinols *p*-diméthylaminés, au contraire,

Tableau A. Sommet des 1ères bandes des colorants. 1°) acétyléniques. 2°) triarylméthaniques.

	1°) acétyléniques	Sommet	Écart	Sommet	2°) triarylméthaniques
IV b	CH_3O–⟩–≡–	5350 Å	+ 620 Å	4730 Å	⟩–OCH_3
IV a	⟩–≡–OCH_3	5900 Å	+1170 Å	4730 Å	⟩–OCH_3
IV c	CH_3O, CH_3O ⟩–≡–	5330 Å	+ 330 Å	5000 Å	CH_3O, CH_3O ⟩–
IV d	CH_3O ⟩–≡–OCH_3	6210 Å	+1210 Å	5000 Å	CH_3O, CH_3O ⟩–
IV e	CH_3O, CH_3O ⟩–≡–OCH_3	5820 Å	+ 980 Å	4840 Å	CH_3O, CH_3O ⟩– OCH_3

Tableau B. Sommet des 1ères bandes des colorants 1°) acétyléniques 2°) triarylméthaniques

	1°) acétyléniques	Sommet	Écart	Sommet	2°) triarylméthaniques
IV' b	$(CH_3)_2N$ ⟩–≡–	4900 Å	+ 250 Å	4650 Å	⟩–$N(CH_3)_2$
IV' a	⟩–≡–$N(CH_3)_2$	5100 Å	+ 450 Å	4650 Å	⟩–$N(CH_3)_2$
IV' c	$(CH_3)_2N$, $(CH_3)_2N$ ⟩–≡–	6900 Å	+ 700 Å	6200 Å	$(CH_3)_2N$, $(CH_3)_2N$ ⟩–
IV' d	$(CH_3)_2N$ ⟩–≡–$N(CH_3)_2$	7360 Å	+1160 Å	6200 Å	$(CH_3)_2N$, $(CH_3)_2N$ ⟩–
IV' e	$(CH_3)_2N$, $(CH_3)_2N$ ⟩–≡–$N(CH_3)_2$	6700 Å	+830 Å	5870 Å	$(CH_3)_2N$, $(CH_3)_2N$ ⟩–$N(CH_3)_2$

se coloraient en présence d'acide faible et ne donnaient pas de dérivés chlorés incolores du même type. Une autre différence, accessoire celle-là, est la fugacité : les acides forts catalysent l'isomérisation en cétone éthylénique, V,

commune à tous les alcools triarylpropargyliques. La transformation est seulement plus rapide ici, de sorte que la couleur disparaît très vite; cette réaction nous a privés de la possibilité de mesures spectrophotométriques et nous a contraints à nous contenter du simple repérage des bandes d'absorption. Les cétones suivantes ont été préparées par cette action des acides forts (ClH et SO_4H_2) sur les carbinols dissous dans l'alcool : $C_{22}H_{18}O_2$, V*a*, (F_{inst} 105°), [4]; $C_{22}H_{18}O_2$, V*b*, (F_{inst} 103-104°); $C_{23}H_{20}O_3$, V*c*, (F_{inst} 105-106°); $C_{23}H_{20}O_3$, V*d*, (F 126-127°); $C_{24}H_{22}O_4$, V*e*, (F 89-90°).

Cette étude nous a néanmoins permis de faire quelques remarques sur la série méthoxylée (tableau A). En premier lieu, nous constatons qu'ici, comme dans la série diméthylaminée, IV′*a*, IV′*b*, IV′*c*, IV′*d*, IV′*e* [3], l'introduction d'une liaison acétylénique au cœur du système résonnant d'un colorant approfondit considérablement la couleur. En particulier, l'effet bathochrome dû à la triple liaison est du même ordre de grandeur pour le carbinol diméthoxylé, IV*d*, (1210 Å), que pour le carbinol diméthylaminé, IV′*d*, (1160 Å), (tableau B). Nous remarquons également, dans les deux séries, que l'influence bathochrome de la triple liaison est beaucoup moins intense quand elle est située hors du système résonnant méthoxylé, en position latérale. Nous pouvons donc conclure, une fois encore, que la triple liaison acétylénique résonne énergiquement avec les systèmes chromophores.

Dans chacune des deux séries, l'introduction du troisième substituant, ici le troisième méthoxyle, sur les carbinols acétyléniques, produit un effet hypsochrome notable.

Ce résultat, valable également pour les carbinols triarylméthaniques (par exemple, violet cristallisé comparé au vert malachite), est, on le sait, caractéristique de la conjugaison croisée de trois centres de polarité.

Enfin, signalons simplement, en indication préliminaire, que les alcools triphénylpropargyliques *p*-méthoxylés sont susceptibles d'être transformés en rubrènes, au moyen de la « réaction rubrénique » appliquée aux dérivés chlorés (I et surtout II). Le fait différencie complètement ces alcools des alcools triphénylpropargyliques *p*-diméthylaminés.

GÉOMÉTRIE DIFFÉRENTIELLE. — *Équations du premier ordre liées à un système triple orthogonal.* Note de M. **Georges Bouligand**.

On englobe le problème des systèmes triples orthogonaux (STO) dans un autre, à structure simplifiée, et s'offrant, par l'intermédiaire des intégrales paratingentes (Iptg), à des recherches orientées dans l'esprit de la théorie des fonctions.

---

[4] Ch. Dufraisse et R. Buret, *Comptes rendus*, **192**, 1931, p. 1389.

1. D'après des Notes précédentes (¹), et d'un point de vue local, chaque STO détermine, avec un système d'axes rectangulaires, une équation aux dérivées partielles du type (T) suivant

$$pq + A(x, y, z)p + B(x, y, z)q = 0.$$

Soit Γ la classe des équations E du type (T) qui proviennent des STO de même ds^2 déduits d'un STO donné par déplacement direct. Quand une des familles est celle des surfaces parallèles à une surface S_0 donnée, il faut, pour atteindre des résultats globaux, écrire au premier membre de E autant de facteurs $pq + Ap + Bq$ qu'il y a de normales menées d'un point à S_0. En outre, dans cet exemple, parmi les surfaces d'une famille, il s'en trouve toujours, pour le moins en couches continues (comme il se produit pour la famille initiale), qui portent des arêtes de rebroussement. Imaginons par contre les STO ayant une famille faites de quadriques dont, en général, il passerait par chaque point une et une seule. On voit qu'il y a lieu de distinguer, à la comparaison de ces deux cas, une catégorie de STO privilégiés : ceux donnant lieu en chaque point à un trièdre principal ayant la propriété d'être, sauf exceptions très restreintes, bien déterminé. Chaque équation E de la classe Γ issue d'un tel STO est alors du type (T_1), l'indice étant mis pour spécifier la réduction à 1 du nombre des facteurs. Cela fait émerger la catégorie des STO attachés au type (T_1), c'est-à-dire pour lesquels chaque équation de la classe Γ fait intervenir des fonctions A, B uniformes dans le champ réel et telles que A, B, 1 soient proportionnelles aux composantes d'un champ vectoriel continu et en général non nul. Il y a d'ailleurs des STO classiques pour lesquels A, B sont rationnelles sur la classe afférente Γ.

2. C'est pour la catégorie liée au type (T_1) qu'on peut recourir à la notion d'Iptg d'une équation $f(x, y, z, p, q) = 0$ pour exclure, sur les surfaces solutions, divers ensembles de points singuliers, entre autres les arêtes de rebroussement : ce qui aboutit à des STO formés de surfaces qualitativement régulières, en écartant des surfaces exceptionnelles, qui ne seraient pas des Iptg. Toutefois, dans une première étape, je me borne ici à rechercher un crible permettant de séparer les Iptg, en opérant d'abord sur toutes les équations E du type (T_1), qu'elles soient ou non capables d'un STO. Cela conduit à mettre chacune d'elles sous forme d'un système

$$(\Sigma) \qquad p = (u - 1)B, \qquad q = \frac{1 - u}{u}A,$$

équivalent à une équation $dz = p\,dx + q\,dy$, dont la compatibilité impose à $u(x, y, z)$ de vérifier une équation (λ) du premier ordre, linéaire par rapport aux dérivées u_x, u_y, u_z. En chaque point $(\bar{x}, \bar{y}, \bar{z})$ d'une surface ϖ,

(¹) G. Bouligand, *Comptes rendus*, **236**, 1953, p. 2193 et 2462.

jouant le rôle d'une Iptg de l'équation E génératrice de (Σ), les deux équations de (Σ) ont une solution commune $\bar{u}$. Cela introduit, dans l'espace (U) du point (x, y, z, u), une surface σ lieu du point $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}, \bar{u}$, projetée suivant ϖ sur $u = 0$. En outre, en chaque point de σ, passe une caractéristique de (λ), projetée sur $u = 0$ suivant une caractéristique de E portée par ϖ. D'ailleurs σ livre passage à un ensemble *important* d'hypersurfaces h qui sont des Iptg de (λ) (*importance* qu'on peut estimer comparativement en réduisant de 1 le nombre des dimensions et prenant les Iptg d'une équation linéaire en p, q passant par une caractéristique isolée de cette équation). Vis-à-vis de (λ), bien que σ ne soit qu'une surface, on peut dire qu'elle en est encore une Iptg, en adaptant à ce cas la notion d'*intégrale au sens de Lie*, et notant que le ptg. de σ en chaque point est formé avec les diverses directions d'un plan qui contient toujours, en ce point, le vecteur de l'espace (U) déterminant (λ). Complétant des remarques déjà faites à ce sujet ([2]), ces propriétés s'étendent d'ailleurs, dans des conditions très larges, lorsqu'on passe de (Σ) à un système de type général dont les deux équations déterminent p, q en fonction de x, y, z, u.

Voici maintenant le résultat essentiel, lui-même valable dans les conditions générales ci-dessus :

Les intégrales paratingentes de E *s'obtiennent en projetant sur* $u = 0$ *les* Iptg. *de* (λ), *fournies par des variétés bidimensionnelles de l'espace* (U), *qui sont dépourvues de tangentes parallèles à l'axe des u.*

De telles tangentes interviendraient, si définissant les intégrales de E au point de vue de Cauchy, on prenait une telle intégrale offrant des arêtes de rebroussement.

Bien entendu, des énoncés de ce genre sont à combiner avec d'autres principes de recherche, dont le choix reste ouvert. Mais de toutes manières, les relations précises indiquées entre problèmes dans ce qui précède sont de nature à éclaircir les formes optima dont ces problèmes sont susceptibles.

GÉOLOGIE. — *Sur la bordure orientale du massif exotique des Annes (Haute-Savoie) : la klippe de la Duche.* Note (*) de MM. **Léon Moret** et **Jean Rosset**.

On sait que la montagne des Annes représente, dans la partie septentrionale du synclinal autochtone de Thônes, un important lambeau (klippe) des terrains charriés si développés plus au Nord dans les Préalpes du Chablais. Cette masse exotique, surtout triasico-liasique, flotte sur le Nummulitique du synclinal; vers l'Est, elle est dominée par les abrupts

([2]) G. Bouligand, *Ann. Soc. Polon. Math.*, 20, 1947 p. 229-240.

(*) Séance du 5 octobre 1953.

calcaires de la chaîne des Aravis qui forme ici le front d'un grand pli-couché digité refoulé vers l'Ouest.

Le contact entre les terrains charriés et le Nummulitique autochtone est assez variable. Parfois, il est bien visible car souligné par les schistes rouges ou les cargneules du Trias. Mais le plus souvent, ce contact se fait au niveau du Flysch charrié subordonné au Trias et c'est alors que commencent les difficultés. En effet, si l'on met à part les faciès mouchetés des grès de Taveyannaz de l'autochtone des Aravis et du synclinal de Thônes, toujours faciles à identifier, les différences entre les autres faciès, grès verts, conglomérats et schistes micacés des deux séries, sont parfois si minimes que le problème des limites s'en trouve singulièrement compliqué.

C'est d'ailleurs pour cette raison que ces limites n'ont pas toujours pu être correctement indiquées sur la deuxième édition de la feuille géologique Annecy au 1/80 000e établie par l'un de nous (L. M.) (1).

Le cas se présente en particulier pour la région du bois de la Duche, située entre la vallée supérieure du Borne et le torrent de la Duche, où se montrent des accumulations anormales de sédiments détritiques de faciès flysch, formant même de véritables montagnes qui, en l'absence d'arguments décisifs, avaient été attribués aux complexes de Taveyannaz de l'enveloppe frontale des Aravis.

Or, les observations récentes de l'un de nous (J. R.) obligent à modifier cette interprétation.

Les faits. — Presque tous se rapportent à des anomalies tectoniques. Ainsi, en remontant le torrent de la Duche qui se jette dans le Borne entre le Plan et Lormay, on constate que dans les schistes micacés s'intercalent des masses de grès d'importance variable et même quelques lentilles réduites de calcaires sublithographiques du Sénonien. Les mêmes conditions s'observent dans les bois situés plus à l'Ouest jusqu'à une ligne Nord-Sud passant par la Renardière et la Vendanche. Visiblement, il s'agit là de lambeaux de poussée à la base du Flysch.

Vers l'Est, sous la falaise du bois de la Duche, au Sud du point coté 1610,6, on peut suivre sur plusieurs centaines de mètres une énorme lentille de Sénonien épaisse de 50 m au moins, enrobée elle aussi dans les schistes; et les mêmes faits peuvent se voir en remontant vers les Annes le torrent de la Duche.

L'affleurement le plus typique se montre à l'amont de Lormay vers les chalets de « sous le Saix ». Du chalet coté 1315,5 (feuille Cluses au 1/20 000e, n° 5), en remontant à flanc de coteau vers le Nord-Ouest, à la cote 1400 m, sous une clairière, peuvent s'observer des schistes micacés très tourmentés dans lesquels s'insèrent des lentilles gréseuses de plusieurs mètres cubes,

(1) L. Moret, *Mém. Soc. Géol. Fr.*, n° **22**, 1932, p. 58 et 72.

très plissées et parfois complètement repliées sur elles-mêmes, ainsi que des lentilles de Sénonien broyé et laminé. Le tout donne l'impression d'un extrême désordre et rappelle les faciès chaotiques du wildflysch des régions charriées voisines. A côté de ces intercalations mécaniques se trouvent également dans ces schistes des bancs régulièrement stratifiés renfermant des galets calcaires et gréseux.

Plus haut, vers 1450 m, la série se termine par des bancs subhorizontaux de schistes gréso-micacés se débitant en plaquettes de quelques millimètres d'épaisseur, ou formant des bancs de 10 à 20 cm, riches en empreintes végétales (*Posidonia*) et séparées par des délits schisteux.

C'est au-dessus de cette formation, et la *coupant tectoniquement en biseau*, que se dresse la falaise couronnée par le bois de la Duche. Elle est constituée par des grès noirs à granules de quartz avec passées conglomératiques irrégulières où les quartz atteignent 1 à 2 cm et s'accompagnent de rares galets sédimentaires. Or ces conglomérats ont livré des moules de Natices et deux grandes Nummulites : ils sont donc lutétiens, tandis que le Nummulitique autochtone appartient au Priabonien.

Interprétation. — Les schistes micacés truffés mécaniquement de lentilles de Sénonien et de grès de la région de la Duche, dont la limite inférieure passe par le col des Annes, puis descend en direction du Sud-Est vers la vallée du Borne qu'elle atteint en aval des Troncs, *sont donc charriés* et se rattachent au *Flysch ultrahelvétique* des klippes préalpines, constituant ainsi l'équivalent de la *nappe inférieure* de Sulens, déjà connue avec certitude au Nord des Annes où elle est coincée dans le fond du synclinal de Thônes, mais qui n'avait pu être repérée jusqu'ici dans la zone de la Duche. Quant au conglomérat supérieur à grandes Nummulites, on peut le paralléliser avec celui du Bouchet de Sulens (*nappe moyenne*) qui est également lutétien, bien que les éléments d'origine sédimentaire y soient moins abondants ([2]).

Constatons enfin que l'expérience des gens du pays les avait déjà conduits à différencier les grès de la Duche (notre ultrahelvétique) des grès de Taveyannaz qui terminent la trilogie priabonienne autochtone, puisque les premiers étaient utilisés pour faire des meules tandis que les faciès mouchetés des seconds, plus siliceux, donnaient des matériaux réfractaires pour la construction des fours.

Conclusion. — La limite orientale du massif exotique des Annes, ainsi augmenté de la nouvelle klippe de la Duche, doit être reportée très à l'Est et suivre à peu près, depuis les Troncs jusqu'au Bouchet, le fond de la vallée du Borne.

([2]) La masse principale, triasico-liasique, des Annes, formant ici la *nappe supérieure*, comme à la montagne de Sulens, klippe symétrique de celle des Annes dans la moitié Sud du synclinal de Thônes.

M. le SECRÉTAIRE PERPÉTUEL annonce à l'Académie que le Tome 232 (janvier-juin 1951) des *Comptes rendus* est en distribution au Secrétariat.

M. DETLEV BRONK, Correspondant de l'Académie, Président de la « NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES » de Washington, signale que cette Académie envisage de faire venir aux États-Unis environ cent-cinquante jeunes chercheurs scientifiques européens pour travailler avec les savants américains sur divers programmes de recherches.

Des remercîments seront exprimés à l'Académie américaine dont la proposition sera portée à la connaissance du Centre National de la Recherche Scientifique et des Facultés scientifiques des Universités françaises.

M. le SECRÉTAIRE PERPÉTUEL dépose sur le Bureau de l'Académie une plaquette intitulée : *Rapport sur l'attribution du prix Gaudry à M. Emmanuel de Margerie*, par LÉON LUTAUD.

M. LÉOPOLD ESCANDE adresse en hommage à l'Académie le texte de sa thèse, présentée en 1929, et intitulée : *Étude théorique et expérimentale sur la similitude des fluides incompressibles pesants*.

M. PAUL FOURMARIER adresse en hommage à l'Académie une *Notice sur Max Lohest*, Membre de l'Académie Royale de Belgique.

M. AIMÉ COUTAGNE adresse en hommage à l'Académie un Mémoire intitulé : *Étude des corrélations pluvio-fluviales (régionales, périodiques et interpériodiques) du Wurtemberg*.

DÉSIGNATIONS.

M. HENRI HUMBERT est désigné pour représenter l'Académie au CONGRÈS DE LA PROTECTION DES VÉGÉTAUX ET DE LEURS PRODUITS SOUS LES CLIMATS CHAUDS, qui aura lieu à Marseille, du 22 au 24 septembre 1954.

CORRESPONDANCE.

M. le SECRÉTAIRE PERPÉTUEL signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° *Postcibal symptoms after partial gastrectomy for peptic ulcer*, par STEN MEURLING (Thèse, Uppsala).

2° *On the fate of the lymphocyte*, par KARL-ERIK FICHTELIUS (Thèse, Uppsala).

3° *Mitteilungen aus dem botanischen Garten und Museum Berlin-Dahlem*, Bd I, Heft 1 (früher *Notizblatt*).

4° *Comptes rendus de la Société des Sciences et des Lettres de Wroclaw*, rédigés par BRONISLAW KNASTER et BOLESLAW OLSZEWICZ, avec le concours de FRANÇOIS LONGCHAMPS. Tomes 1 et 2.

5° *Annual Report of scientific Works from the Faculty of Science, Osaka University*. Vol. I.

ALGÈBRE. — *Demi-groupes et axiomatique des groupes.*

Note (*) de M. **ROBERT CROISOT**, présentée par M. Gaston Julia.

Le but de cette Note est de résoudre trois questions d'axiomatique des groupes laissées en suspens dans une importante étude parue dernièrement sur ce sujet [1]. J'utilise pour cela des propriétés de certaines classes de demi-groupes qui ont été mises récemment en évidence par divers auteurs.

I. LEMME 1. — *Un demi-groupe* D *est un groupe s'il possède un élément idempotent e tel que :*

a. pour tout élément $x \in \mathrm{D}$, *il existe un élément* $x' \in \mathrm{D}$, *unique, vérifiant l'égalité* $x'x = e$;

b. on puisse trouver deux éléments $c \in \mathrm{D}$ *et* $d \in e\mathrm{D}$ *pour lesquels il existe un élément* $c'' \in \mathrm{D}$, *unique, vérifiant l'égalité* $cc'' = d$.

D possédant un idempotent e net à gauche est un homogroupe à droite [2], c'est-à-dire qu'il contient un groupe G qui est un idéal à droite (nécessairement minimal), l'ensemble $e\mathrm{D}$. La relation $x'x = e$ entraîne $(ex')x = e$, d'où $x' = ex'$ d'après l'unicité de x', c'est-à-dire $x' \in \mathrm{G}$. On en déduit que G est consistant à gauche [3] car $ab = g \in \mathrm{G}$ entraîne $a(bg^{-1}) = e$. En particulier, l'élément c appartient à G.

L'ensemble L des éléments nets à gauche de D, qui contient e, est non vide et constitue un idéal à gauche minimum, donc le seul idéal à gauche minimal [4].

(*) Séance du 5 octobre 1953.

(1) B. STOLT, *Über Axiomensysteme die eine abstrakte Gruppe bestimmen*, Uppsala, 1953, 100 pages. L'auteur de cette étude se propose de déterminer, parmi les systèmes d'axiomes formés à l'aide de propriétés prises dans un ensemble de 26 propriétés données des groupes, quels sont ceux qui caractérisent les groupes. Je résouds ici celles des questions laissées ouvertes qui sont du domaine de la théorie des demi-groupes, c'est-à-dire que j'impose toujours les axiomes E, U, A (existence et unicité du produit de deux éléments et associativité).

(2) G. THIERRIN, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 33.

(3) P. DUBREIL, *Mémoires de l'Académie des Sciences de l'Institut de France*, 63, 1941, p. 11.

(4) A. H. CLIFFORD et D. D. MILLER, *Amer. Journ. of Math.*, 70, 1948, p. 118.

Par suite, le noyau K de D existe, il coïncide avec L et il est simple à gauche. L possédant un idempotent, K est isomorphe au produit de G et d'un anti-semi-groupe à droite A ([5]).

Supposons maintenant que l'ensemble D — G soit non vide; ce serait un idéal à droite puisque G est consistant à gauche. Cet idéal à droite contiendrait un idéal à droite minimal de D ([6]). Le noyau K contiendrait au moins deux idéaux à droite, c'est-à-dire que A possèderait plus d'un élément. Il en résulterait que l'équation $cx = d$ vérifiée par $x = c^{-1}d$ serait vérifiée aussi par un autre élément de K, ce qui est impossible.

Théorème 1. — *Est un groupe tout demi-groupe* D *possédant un élément* d *tel que* :

a. pour tout élément $x \in D$, *il existe un élément* $x' \in D$, *unique, vérifiant l'égalité* $x'x = d$;

b. on puisse trouver un élément $c \in D$ *pour lequel il existe un élément* $c'' \in D$, *unique, vérifiant l'égalité* $cc'' = d$.

Ceci résulte immédiatement du lemme 4 du chapitre II de B. Stolt et du lemme précédent.

Conséquences. — Le « système indécis » (2) de B. Stolt caractérise les groupes et sa définition non irréductible (19) (chap. II) peut être remplacée par la définition suivante qui est irréductible :

(19') A, E, U, $lE.i$, $lU.i$, $r\varepsilon.i$, $r\upsilon.i$.

II. Lemme 2. — *Un demi-groupe* D *dans lequel les quotients à gauche existent et qui possède deux éléments* a *et* b *tels que l'équation* $xb = a$ *admette une seule solution est un demi-groupe simple à gauche à idempotent, c'est-à-dire qu'il est isomorphe au produit* $G \times A$ *d'un groupe et d'un anti-semi-groupe à droite.*

En effet, soit $u \in D$ satisfaisant à l'égalité $ub = b$; $x = c$ étant la solution de l'équation $xb = a$, on en déduit $(cu)b = a$, d'où $cu = c$ d'après l'unicité de x. L'élément c ayant un élément unité à droite, D possède nécessairement un idempotent ([7]), d'où la propriété.

Théorème 2. — *Est un groupe tout demi-groupe* D *simple à gauche possédant les propriétés suivantes :*

a. il existe deux éléments $a \in D$ *et* $b \in D$ *tels que l'équation* $xb = a$ *admette une seule solution;*

b. il existe deux éléments $c \in D$ *et* $d \in D$ *tels que l'équation* $cx = d$ *admette une solution et une seule.*

([5]) A. H. Clifford, *Amer. Journ. of Math.*, 70, 1948, th. 2.1, p. 522 et th. 2.4, p. 523. On appelle anti-semi-groupe à droite un demi-groupe dans lequel tout élément est permis à droite (on a $xy = x$ pour tout couple $x \in D$, $y \in D$). *Cf.* G. Thierrin, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 177.

([6]) A. H. Clifford, *loc. cit.*, th. 2.3, p. 523.

([7]) M. Teissier, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1120.

Ceci résulte du lemme 2 car, dans le cas où A possède plus d'un élément, on ne peut pas trouver deux éléments $c \in \mathrm{D}$ et $d \in \mathrm{D}$ satisfaisant à b.

Conséquences. — Le « système indécis » (3) de B. Stolt caractérise les groupes et l'on obtient une nouvelle définition irréductible également plus faible que la définition (19) :

$$(19'') \qquad \mathrm{A},\ \mathrm{E},\ \mathrm{U},\ l\mathrm{E},\ l\upsilon.i,\ r\varepsilon.i,\ r\upsilon.i.$$

III. LEMME 3. — *Étant donné un ensemble* N *dénombrable, le demi-groupe des applications de* N *sur* N *possède les propriétés suivantes :*

a. il est simplifiable à droite;

b. il possède un élément unité e;

c. il ne possède pas d'idempotent autre que e;

d. il possède un élément z tel que, pour tout élément x, on puisse trouver un élément y vérifiant l'égalité $xy = z$.

La règle de simplification à droite résulte du fait que les applications sont des applications de N *sur* N. L'application identique e est évidemment élément unité. Aucun élément ne peut admettre d'élément unité à gauche autre que e d'après la règle de simplification à droite; en particulier, e est le seul idempotent. Enfin, toute application telle que les images inverses de chaque élément de N constituent un ensemble infini est un élément net à droite.

THÉORÈME 3. — *Un demi-groupe satisfaisant aux axiomes* $l\mathrm{U}$, $r\mathrm{E}.i$, $l\varepsilon.i$, $r\upsilon.i$, $\mathrm{I}(\mathrm{U})$ *n'est pas nécessairement un groupe.*

En effet, le demi-groupe du lemme 3 vérifie tous ces axiomes (on satisfait à $l\varepsilon.i$ et $r\upsilon.i$ en prenant $c = e$) et n'est évidemment pas un groupe.

Conséquences. — Le « système indécis » (1) de B. Stolt est trop faible pour caractériser les groupes et ses définitions 6 et 21 (chapitre II) sont irréductibles ainsi que ses définitions 9 et 15 (chapitre III).

AÉRODYNAMIQUE. — *Sur les ébranlements acoustiques provoqués par les avions aux vitesses supersoniques.* Note de M. **RENÉ LUCAS**, présentée par M. Jean Cabannes.

La Note signale un procédé cinématique d'étude des circonstances favorables à l'apparition d'ébranlements acoustiques notables, en un point d'observation, lors du passage d'un avion aux vitesses supérieures à celle du son.

Le mouvement d'un avion à des vitesses supérieures a celle du son s'accompagne d'ébranlements acoustiques parfois considérables en certains points d'observation. L'origine de ces ébranlements a été attribuée [1] à la concordance, au lieu d'observation, des actions des ondes de choc en provenance de

---

(1) M. ROY, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 756.

diverses parties de la trajectoire décrite par la source se déplaçant aux vitesses supersoniques.

L'objet de la présente Note est d'examiner les conditions cinématiques favorables à la production et l'observation de ces ébranlements. Pour simplifier, nous supposerons constante la vitesse du son. Soit, en premier exemple, une source se déplaçant à vitesse constante v supérieure à la vitesse du son V (nombre de Mach $M > 1$) la trajectoire étant plane. Si l'on impose la condition que les ondes arrivent au point d'observation P au même instant on peut en déduire les familles de trajectoires qui satisfont à cette propriété. En coordonnées polaires (ρ, θ) ce sont les spirales logarithmiques d'équation

$$\rho = \rho_0 e^{-\frac{\theta}{\sqrt{M^2-1}}}.$$

Un engin animé d'un tel mouvement provoquerait par action cumulative des ondes de choc, un ébranlement notable non seulement au pôle P mais le long d'une portion de droite passant par P et perpendiculaire à la trajectoire.

Considérons maintenant comme autre exemple une trajectoire *rectiligne* de l'engin (choisie comme axe des x et parcourue dans le sens positif). Choisissons le point P d'observation sur l'axe oy perpendiculaire à ox et à distance h de l'origine des coordonnées.

Il est facile de trouver la vitesse idéale v_i que devrait avoir l'engin-source afin que les ondes provenant des divers points (d'abscisses négatives) de la trajectoire parviennent simultanément en P. On trouve

$$v_i = -V\frac{\sqrt{x^2+h^2}}{x}.$$

Tant que le rapport h/x reste petit, v_i ne dépasse V que d'une faible quantité en valeur relative. Supposons maintenant connue la loi de vitesse $v(x)$ *effective* de la source. Il devient possible d'obtenir les valeurs des abscisses x pour lesquelles la source aura à la fois la position et la vitesse requises (suivant une portion de trajectoire) afin que les ondes parviennent sensiblement en concordance au point P. Les intersections des courbes v_i et $v(x)$ fournissent ces abscisses. On voit facilement que si v dépasse V (d'une valeur qui peut être faible) il y aura dans le cas le plus simple deux intersections et par suite deux coups de gong sonique suivant l'appellation proposée par M. Roy. Cela peut se produire non seulement par croissance puis décroissance de la vitesse $v(x)$ mais aussi lorsque $v(x)$ croît de manière continue.

Afin de préciser ce cas prenons l'exemple simple d'une source animée d'un mouvement uniformément accéléré. Soit γ l'accélération et x_s ($x_s < 0$) l'abscisse à laquelle la source S franchit la vitesse du son.

$v(x)$ a pour expression $v(x) = V\sqrt{1+(2\gamma/V^2)(x-x_s)}$.

La condition $v_i = v(x)$ donne la relation

$$x^3 - x_s x^2 - \frac{V^2 h^2}{2\gamma} = 0$$

qui peut se mettre sous forme réduite $Z^3 - ZN + N = 0$ en posant

$$Z = \frac{x_s}{x} \quad \text{et} \quad N = \frac{-2\gamma x_s^2}{V^2 h^2}.$$

Dans le cas où cette équation a ses trois racines réelles ($N > 27/4$) seules les racines positives sont à retenir et définissent les *deux positions* de la source d'abscisses comprises entre x_s et o s'accompagnant de coups de gong sonique au point P. On voit que la possibilité d'observation de ces ébranlements dépend (toutes choses égales) de la distance de l'observateur à la trajectoire et croît avec la valeur du nombre N.

Pour $N < 27/4$ il n'y a qu'une racine réelle, calculable par la formule de Cardan, mais sans signification physique, donc pas de coup de gong sonique observable en P.

Le problème général peut être considéré à l'aide de la connaissance de la surface d'onde des ébranlements sphériques provoqués par une source en mouvement varié. Dans le cas simple d'un mouvement rectiligne uniformément accéléré il est possible d'obtenir l'équation $f(x, y, t)$ de la section méridienne de la surface d'onde sous forme algébrique et de suivre son évolution au cours du temps t. Les lieux d'accumulation d'énergie acoustique seront précisés par les centres de courbure de ces familles de courbes. Ce moyen d'étude présente de sérieuses difficultés analytiques et s'avère beaucoup moins commode que les méthodes graphique ou algébrique ci-dessus rapportées.

ASTROPHYSIQUE. — *Mesures des discontinuités de Paschen.* Note (*) de Mlle **Marie Bloch** et M. **Tcheng Mao-Lin**, présentée par M. André Danjon.

Premiers résultats de détermination des discontinuités de Paschen dans des étoiles brillantes, et comparaison avec les discontinuités de Balmer.

L'étude photométrique du spectre continu des étoiles dans le rouge et le proche infrarouge nous a permis de déterminer les discontinuités de Paschen. Les observations ont été faites au spectrographe à quatre prismes de flint monté sur le télescope de 120 cm d'ouverture de l'Observatoire de Haute-Provence, dont la dispersion atteint 210 Å/mm à 8 200 Å. On a utilisé les plaques Eastman Kodak 1 N qui ont été étalonnées photométriquement au moyen du photomètre à pénombre.

Nous n'avons encore que les résultats des premières mesures qui devront

(*) Séance du 28 septembre 1953.

être repris avec l'ensemble des observations que nous avons entreprises. Ils se rapportent à une quarantaine d'étoiles brillantes dont les spectres sont échelonnés de B 0 à K 5.

Dans la région des longueurs d'onde supérieures à 8100 Å, l'appréciation du fond continu du spectre sur les enregistrements microphotométriques est rendue difficile par le manque d'uniformité de la courbe de sensibilité spectrale des plaques utilisées. De plus, les fortes absorptions de la vapeur d'eau vers 8164 et 8229 Å apportent encore une source d'imprécision.

Pourtant les différences de magnitudes monochromatiques portées en fonction de l'inverse de la longueur d'onde permettent de mesurer les discontinuités de Paschen relatives d'étoiles deux à deux. Rappelons que, à la limite des séries, soit de Balmer, soit de Paschen, des raies de l'hydrogène, l'intensité du fond continu du spectre stellaire subit une brisure plus ou moins accentuée selon le type spectral de l'étoile. La discontinuité est mesurée par le rapport $D = \log I_1/I_2$, où I_1 et I_2 sont les intensités obtenues en extrapolant les spectres continus de part et d'autre de la limite, et jusqu'à elle.

Chaque cliché contient une ou plusieurs étoiles communes à d'autres clichés. Afin de ramener ces mesures différentielles à des mesures absolues, nous avons, sur quelques plaques, photographié à côté des spectres stellaires celui d'une lampe à filament de tungstène pour avoir, en comparaison, un spectre ne présentant pas de discontinuité.

Si l'on ne tient pas compte des étoiles à raies d'émission, ni des supergéantes, les résultats sont les suivants :

Spectre.	$D_{Paschen}$.	Nombre d'étoiles.
B 3	0,065	2
B 8	0,063	2
A 0	0,091	10
A 2	0,086	1
A 5	0,073	2
F 0	0,078	1
F 5	0,046	1
F 8	0,051	1
G 0	0,024	2

Pour 21 de ces étoiles, les discontinuités de Balmer ont été déterminées par D. Barbier et D. Chalonge (¹). Bien que le rapport des deux discontinuités ne doive pas, *a priori*, être constant, nous avons calculé sa valeur moyenne, ce qui a donné la relation

$$D_{Paschen} = 0,202\, D_{Balmer} \pm 0,011,$$

qui représente très bien les valeurs trouvées pour les étoiles de spectres compris

(¹) *Ann. Astrophys.*, **4**, 1941, p. 30.

entre B 8 et A 5. Mais pour les autres, le rapport D_P/D_B est systématiquement plus grand. Il en est de même pour la supergéante A 2, α Cygni.

On peut penser que nos mesures ont sous-estimé les discontinuités des étoiles A de la série principale. En effet, le domaine accessible à nos plaques ne dépasse pas 8 800 Å, c'est-à-dire une région où les raies d'absorption de la série de Paschen sont encore très serrées. Sur les enregistrements, nous avons pris pour fond continu les maxima visibles entre ces raies. Il est possible que pour les étoiles A de la série principale, en raison de la grande largeur et de la forte intensité des raies de Paschen, le vrai fond continu ne soit pas atteint entre les raies. Une meilleure estimation de la discontinuité serait sans doute obtenue dans les étoiles moins avancées présentant une moindre absorption de l'hydrogène, ou dans les supergéantes dont les raies d'absorption sont plus fines.

Les résultats trouvés pour deux étoiles B 3, η Ursae Majoris et ε Cassiopeiae et pour α Cygni sont concordants et conduisent à une proportion de l'ordre de

$$D_{\text{Paschen}} = 0,32\ D_{\text{Balmer}}$$

qui convient aussi à d'autres étoiles F ou G, et qui donnerait $D_P = 0,15$ environ pour les étoiles A O pour lesquelles $D_B = 0,47$.

Pour Véga, nous avons obtenu $D_P = 0,093$, en excellent accord avec le nombre 0,092 trouvé au spectrophotomètre photoélectrique par J. S. Hall et R. C. Williams ([2]). Ces auteurs indiquent aussi qu'il s'agit là d'un minimum; leurs mesures se poursuivent jusqu'à 9 870 Å, mais la grande largeur de la fente d'analyse de leur spectrophotomètre, 263 Å, ne permet peut-être pas d'éviter complètement l'influence des raies d'absorption.

D'autre part, une étude théorique de R. E. Williamson ([3]) conclut à une valeur $D_P = 0,104$ pour un modèle d'atmosphère stellaire où la température effective T_e est telle que $\Theta_e = 5040/T_e = 0,5$ et la pression électronique $p_e = 10^3$ baryes. Dans une étude ultérieure, S. Chandrasekhar et Guido Münch ([4]) trouvent pour ce même modèle $D_P = 0,114$.

ASTROPHYSIQUE. — *Étude spectrophotométrique d'étoiles de Wolf-Rayet dans le proche infrarouge.* Note (*) de Mme **Yvette Andrillat**, présentée par M. André Danjon.

Cette étude porte sur neuf étoiles de Wolf-Rayet de la séquence du carbone. La nouvelle région spectrale considérée permet de trouver de nouveaux critères de classification en faisant intervenir des rapports d'intensités de nouvelles raies. Dans l'ensemble, les résultats trouvés sont en accord avec la classification proposée par Beals.

([2]) *Astrophys. J.*, **95**, 1942, p. 225 et 231.
([3]) *Astrophys. J.*, **97**, 1943, p. 51.
([4]) *Astrophys. J.*, **104**, 1946, p. 446.

(*) Séance du 28 septembre 1953.

Les étoiles étudiées sont : HD 16523, HD 165763, HD 193793, HD 17638, du type WC 6; HD 192103, HD 192641, le noyau IC 418, du type WC 7; les noyaux de NGC 40, BD 30°3639 qui sont les étoiles de Wolf-Rayet du type WC 8. L'étalonnage des plaques a été effectué à l'aide du photomètre à pénombre. Chaque spectre stellaire est accompagné du spectre d'une étoile de comparaison de température de couleur connue. La fonction $\varphi(T)$ qui fournit cette température de couleur n'a pas la même valeur dans la région rouge et dans la région bleue. Sa valeur φ_r pour la région rouge se déduit de sa valeur φ_b pour la région bleue (1) par une étude d'étoiles communément envisagées par Barbier (2) pour la région bleue et Kienle (3) pour les régions bleue et rouge. En assimilant l'étoile à un corps noir à la température T, on dispose d'un spectre dont on connaît *a priori* la répartition spectrale énergétique. Les raies d'étalonnage fournissent, à une longueur d'onde donnée, le rapport entre l'intensité d'une raie stellaire et l'intensité du fond continu de l'étoile de comparaison à la même longueur d'onde. Le rapport des intensités des raies stellaires se déduit alors du rapport précédent en utilisant les rapports des radiances énergétiques spectrales de la fonction du corps noir.

Les raies utilisées dans les rapports d'intensités se situent entre 6 600 et 7750 Å. D'autre part, sur tous mes clichés, la région spectrale 5 500 Å, 6 600 Å a pu être également envisagée.

J'ai cherché dans la nouvelle région spectrale étudiée à obtenir de nouveaux critères de classification. J'ai mesuré ainsi photométriquement les rapports d'intensités de raies suivants : He I(7065)/He II(6683); C III(6730)/He II(6683); C III(7210)/C IV(7704); C III(6730)/C IV(7704); C II(6583)/C IV(6592).

J'ai pu en outre mesurer les quelques rapports d'intensités qui ont servi à Beals (4) de critère de classification : C III(5696)/C IV(5812); C III(5696)/O V(5592); He I(5875)/He II(5411).

Les résultats marquants de cette étude sont les suivants :

I. J'ai obtenu une valeur des rapports d'intensités de : He I(7065)/He II(6683) et C III(6730)/He II(6683) pour les étoiles WC 6.

II. L'étoile HD 193 793 donne des valeurs aberrantes lorsque l'intensité des raies de He I et He II intervient dans les rapports. Ce fait est dû à ce que l'étoile est double et que son compagnon, du type O 6, contient de l'hélium en absorption qui vient perturber les intensités des raies de He I et He II émises par la Wolf-Rayet.

III. En ce qui concerne les WC 6, les valeurs d'un même rapport d'intensités varient très peu d'une étoile à l'autre.

---

(1) Mlle BLOCH et TCHENG MAO-LIN, *Colloque de Paris*, juin 1953.

(2) D. BARBIER et D. CHALONGE, *Ann. Astrophys.*, **4**, 1941, p. 30.

(3) H. KIENLE, H. STRASSL und J. WEMPE, *Z. Astrophysik*, **16**, 1938, p. 201; H. KIENLE, J. WEMPE und F. BEILEKE, *Z. Astrophysik*, **18**, 1940, p. 91.

(4) C. S. BEALS, *Transactions of the International astronomical Union*, **6**, 1938, p. 248.

IV. Au contraire, ces valeurs sont assez distinctes pour les WC 7.

J'indique ci-après les valeurs des nouveaux critères de classification :

	WC 6.	WC 7.
He I(7065) / He II(6683)	1,3	1,8
C III(6730) / He II(6683)	1,2	1,9
C III(7210) / C IV(7704)	0,2	0,8
C III(6730) / C IV(7704)	0,6	1,4
C II(6583) / C IV(6592)	1,07	1,2

La valeur correspondante à la classe WC 6 est la moyenne des valeurs obtenues pour chaque étoile de cette classe, ces valeurs présentant entre elles très peu de dispersion, comme il a été dit plus haut. Pour les WC 7, la valeur indiquée est celle obtenue pour l'étoile type HD 192103.

Les valeurs des rapports précédents trouvées pour l'étoile WC 7 HD 192641 montrent que cette étoile est d'un type plus précoce que l'étoile type HD 192103 et se situe entre les WC 6 et les W 7. Si l'on divisait l'intervalle entre les classes WC 6 et WC 7 en 10 parties, cette étoile serait classée WC 6,6.

Une vérification de ces faits (valeurs des rapports d'intensités groupées dans la classe WC 6, exception pour HD 193793, valeurs distinctes pour les WC 7, HD 192641 plus précoce que HD 192103), est fournie par le calcul des gradients des étoiles de Wolf-Rayet étudiées.

Étoiles WC 8 *et noyaux de nébuleuses planétaires.* — Les seules étoiles du type WC 8 que j'ai pu observer sont des noyaux de nébuleuses planétaires : BD 30°3639 et NGC 40. BD 30°3639 est l'étoile type de cette classe et son étude, dans un large domaine spectral ([5]), m'a permis de retrouver les valeurs des rapports d'intensités données par Beals. Dans mon étude des noyaux de nébuleuses planétaires, j'ai inclus également IC 418 de type WC 7. Les résultats montrent que NGC 40 est beaucoup plus précoce que le type WC 8 et se place entre les WC 7 et les WC 8. Comme précédemment, si l'on divise l'intervalle entre les WC 7 et les WC 8 en 10 parties, NGC 40 se classe WC 7,2. Quant à IC 418, elle est de type spectral un peu plus avancé que le type WC 7 et se classerait WC 7,3.

Dans cette étude, des difficultés surgissent car il est délicat de séparer correctement les raies de la nébuleuse et de l'étoile centrale. Aussi n'ai-je pas utilisé les raies 6730 Å, 6584 Å, précédemment considérées car, dans la nébuleuse, ces raies sont dues à [S II] et [N II]. Il en est de même des raies 7065 Å de He I et 6683 Å de He II car l'hélium, présent dans la nébuleuse, peut fausser les résultats. Ainsi, j'ai utilisé d'autres rapports d'intensités non cités précédemment et communs aux WC 7 et WC 8.

([5]) Mme Y. ANDRILLAT et H. ANDRILLAT, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 51.

En résumé, on peut placer dans l'échelle de la classification les étoiles étudiées de la façon suivante :

WC 6	WC 6,5		WC 7			WC 7,5	WC 8
HD 193793							
HD 165763		HD 192641		NGC 40	IC 418		
HD 17638		(WC 6,6)		(WC 7.2)	(WC 7,3)		
HD 16523							
	HD 192103						BD 30°3639

ASTROPHYSIQUE. — *Polarisation des nébuleuses diffusantes* IC 4601 *a*, IC 4601 *b* et BD-19°4357. Note de Mme **Marie-Thérèse Martel**, présentée par M. André Danjon.

Dans une précédente Note (1), j'ai indiqué les résultats des premières mesures relatives aux pourcentages de lumière polarisée de la région centrale de NGC 7023. De nouvelles observations m'ont permis d'étudier trois autres nébuleuses diffusantes à spectre continu, classées parmi les plus brillantes. Ces trois objets sont situés à moins de 30′ les uns des autres et semblent appartenir à la même nébulosité dont l'ensemble doit se rattacher à celle de la région de ν Scorpii.

La polarisation de ces nébuleuses a été observée au moyen d'un polarigraphe déjà décrit (1), auquel on a apporté quelques modifications. La grille demi-onde de l'ancien appareil a été remplacée par une grille métallique dont les barreaux ont 1 mm de large; un nouveau rhomboèdre de spath qui dédouble l'image de 1 mm, suit cette grille. Le dispositif utilisé est donc semblable à celui imaginé par Öhman (2). La grandeur de l'image reçue sur la plaque du polarigraphe est de 0,41 fois celle que l'on enregistrerait au foyer du télescope de 80 cm de l'Observatoire de Haute-Provence, utilisé en Cassegrain. Cette valeur du grandissement a permis de réduire les temps de pose qui varient de 30 à 50 m. Chaque nébuleuse a été photographiée, sur plaques Eastman II *a*-0, en donnant à la grille trois orientations, différant entre elles de 45°. Seule IC 4601 *a* a été étudiée suivant cinq orientations; aux trois précédentes on a ajouté les deux directions faisant respectivement 30 et 75° avec l'axe W-E. Les observations effectuées du 14 au 24 juin 1952 bénéficièrent toutes de très bonnes conditions atmosphériques.

Les transparences des différents points de l'image nébulaire ont été mesurées sur enregistrements microphotométriques Moll ou Chalonge,

(1) *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 2183.
(2) *Monthly Notices*, 99, 1939, p. 624.

effectués suivant des directions parallèles entre elles et perpendiculaires à celles des barreaux. Les mesures des transparences des images de deux barreaux consécutifs permettent de calculer les pourcentages de lumière polarisée en différents points de ceux-ci. Dans ce but, chaque plaque était étalonnée avec un sensitomètre à tubes et un coin photométrique.

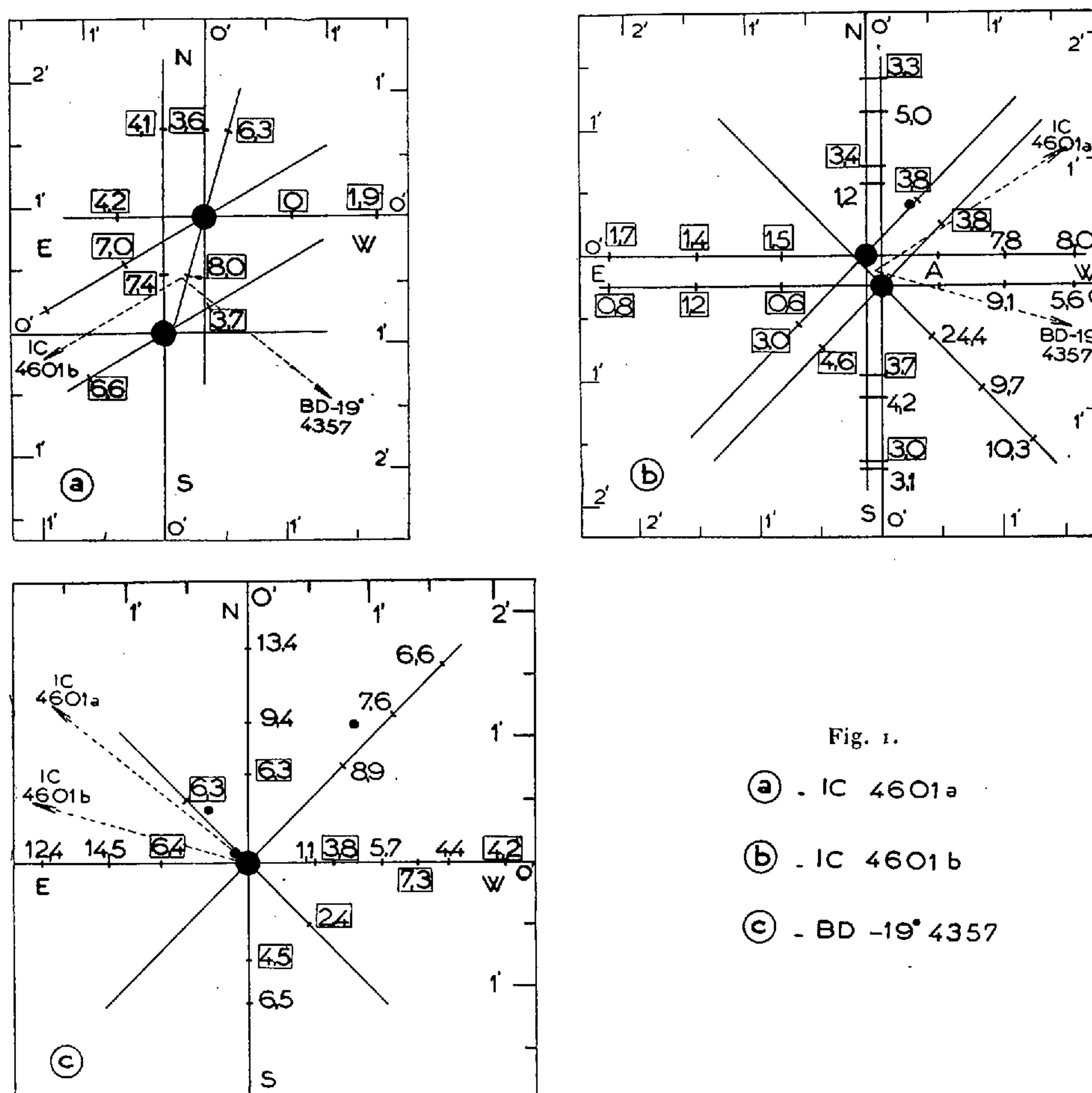


Fig. 1.

(a) - IC 4601 a

(b) - IC 4601 b

(c) - BD -19° 4357

La figure 1 (*a*, *b*, *c*) donne les proportions de lumière polarisée mesurées sur chaque cliché, suivant des axes parallèles (nombres encadrés carrés) ou perpendiculaires (nombres ordinaires) à la direction des barreaux passant par l'étoile ou les étoiles excitatrices de chaque nébuleuse. IC 4601 *a* et IC 4601 *b* ont chacune des étoiles doubles dont les deux composantes sont de types spectraux très voisins et d'éclats peu différents ([3]).

([3]) J. L. Greenstein and L. H. Aller, *Publications of the Astronomical Society of the Pacific*, 59, 1947, p. 139.

Les pourcentages de lumière polarisée sont donnés suivant chaque composante de l'étoile double nébulaire. Les valeurs indiquées ci-dessus se rapportent à la lumière provenant à la fois de la nébuleuse et du ciel nocturne superposé.

Les degrés de polarisation obtenus montrent une dissymétrie par rapport aux étoiles éclairantes, qui doit provenir principalement du mélange des matières obscures et brillantes formant les nébuleuses. En effet, d'après les photographies directes que j'ai prises, en juin 1953, au télescope de 120 cm de l'Observatoire de Haute-Provence, les régions présentant les plus grandes brillances sont aussi celles qui montrent les plus fortes polarisations. Elles sont en général peu éloignées des directions moyennes joignant chaque nébulosité aux deux autres. Ces axes sont tracés en pointillés sur la figure 1 (*a*, *b*, *c*). La région W de IC 4601 *b*, désignée par A, a une brillance supérieure à celle de toute autre région; en ce point le taux de polarisation dépasserait 30 %, mais cette détermination reste incertaine. Il semble donc que la polarisation présente dans l'ensemble un caractère radial au moins dans les régions situées à une distance des étoiles excitatrices inférieures à 2′.

Dans l'ensemble, les mesures des pourcentages de lumière polarisée de IC 4601 et BD-19° 4357 concordent avec ceux précédemment trouvés pour NGC 7023 [1]. Toutefois, pour les directions N, S, E, de IC 4601 *b* et W de l'étoile Nord de IC 4601 *a*, ces pourcentages sont plus faibles que ceux indiqués sur la figure 1 de NGC 7023 [1].

MÉCANIQUE ONDULATOIRE. — *Sur certains opérateurs implicites donnant lieu à des intégrales premières.* Note de M. **Robert Faure**, présentée par M. Louis de Broglie.

En Mécanique ondulatoire, étant donné deux opérateurs linéaires et hermitiques A et B fonctions des variables q_1, q_i, q_n et du temps t un espace de configuration riemannien (D) étant associé aux variables q_i, nous envisageons l'ensemble des fonctions φ satisfaisant à l'équation $A(\varphi)-\lambda B(\varphi)=0$ qui sont uniformes et de carré sommable. Dans le cas où le domaine D est fini φ serait nulle sur la surface limitatrice.

On constate en supposant que les intégrales I_1 et I_2 ont un sens que la suite quantifiée des λ est réelle

$$I_1=\int_D \varphi^* A(\varphi)\,d\tau, \qquad I_2=\int_D \varphi^* B(\varphi)\,d\tau \qquad (d\tau=\sqrt{g}\,dq_1\,dq_i\,dq_n).$$

La suite des λ sera pour ce qui suit supposée discontinue. On voit simplement que l'ensemble des fonctions φ_i ne forme une suite orthonormée que si A et B commutent. On a $A(\varphi_i)=\alpha_i(t)\varphi_i$, $B(\varphi_i)=\beta_i(t)\varphi_i$, $\alpha_i-\lambda_i\beta_i=0$.

Disposant d'une suite orthonormée φ_i et d'une suite de nombres réels λ_i nous avons tous les éléments d'une grandeur mécanique implicite (G) (valeurs propres et leurs probabilités associées).

A et B portant sur l'ensemble des variables q_i, nous dirons que (G) est intégrale première dans un système mécanique S si les valeurs propres (C_1) et les probabilités des valeurs propres sont indépendantes du temps quelle que soit la forme de la fonction d'onde (C_2), l'hamiltonien du système S, H est défini sur (D).

La condition nécessaire et suffisante pour que (G) soit intégrale première est $AB' - BA' \equiv 0$ avec

$$A' \equiv \frac{\partial A}{\partial t} + \frac{2\pi i}{h}(AH - HA), \qquad B' \equiv \frac{\partial B}{\partial t} + \frac{2\pi i}{h}(BH - HB).$$

(C_2) fournit

$$\text{(I)} \qquad \frac{d\alpha_k}{dt}\varphi_k = A'(\varphi_k),$$

$$\text{(II)} \qquad \frac{d\beta_k}{dt}\varphi_k = B'(\varphi_k);$$

on a

$$\text{(III)} \qquad A^*(\varphi_j^*) = \alpha_j\varphi_j^*,$$

$$\text{(IV)} \qquad B^*(\varphi_j^*) = \beta_j\varphi_j^*;$$

d'où

$$\text{(V)} \qquad \int_D (B^*(\varphi_j^*)\,A'(\varphi_k) - A^*(\varphi_j^*)\,B'(\varphi_k))\,d\tau = \left(\beta_j\frac{d\alpha_k}{dt} - \alpha_j\frac{d\beta_k}{dt}\right)\int_D \varphi_j^*\,\varphi_k\,d\tau.$$

A et B étant hermitiques

$$\text{(VI)} \qquad \int_D (BA' - AB')(\varphi_k)\,\varphi_j^*\,d\tau = \left(\beta_j\frac{d\alpha_k}{dt} - \alpha_j\frac{d\beta_k}{dt}\right)\delta_{jk},$$

or pour $j = k$,

$$\beta_j\frac{d\alpha_j}{dt} - \alpha_j\frac{d\beta_j}{dt} = 0$$

λ_j étant constant (C_1). Réciproquement partant de

$$\text{(VII)} \qquad \int_D \varphi_j^*\,A'(\varphi_k)\,d\tau = (\alpha_k - \alpha_j)\int_D \varphi_j^*\left(\frac{\partial\varphi_k}{\partial t} - \frac{2\pi i}{h}H(\varphi_k)\right)d\tau + \frac{d\alpha_k}{dt}\delta_{kj}$$

et de la relation analogue pour l'opérateur B on a

$$\text{(VIII)} \qquad \int_D \varphi_j^*\,(BA' - AB')(\varphi_k)\,d\tau$$
$$= (\beta_j\alpha_k - \alpha_j\beta_k)\int_D \varphi_j^*\left(\frac{\partial\varphi_k}{\partial t} - \frac{2\pi i}{h}H(\varphi_k)\right)d\tau + \left(\beta_j\frac{d\alpha_k}{dt} - \alpha_j\frac{d\alpha_k}{dt}\right)\delta_{kj} = 0,$$

ce qui prouve que λ_j est constant et que l'on peut écrire

$$\text{(IX)} \qquad H(\varphi_i) - \frac{h}{2\pi i}\frac{\partial\varphi_i}{\partial t} = l_i(t)\varphi_i \qquad [l_i(t) \text{ réel}],$$

on voit que si $X_i(q_i, t) = \varphi_i e^{\frac{2\pi i}{h}\int_0^t l_i(t)\,dt}$ que X_i est solution de l'équation d'onde et que les probabilités sont constantes.

En ce qui concerne l'application pratique du résultat précédent on peut remarquer que si aucun des deux opérateurs A et B n'a son inverse connu ou unique on ne peut faire correspondre d'opérateur bien défini aux nombres λ_i ou $1/\lambda$ et aux fonctions φ_i.

La grandeur (G) qui correspondrait à l'opérateur $AB^{-1} \equiv B^{-1}A$ est donc en général implicite et il est donc nécessaire de pouvoir s'assurer directement sur A et B qu'elle est intégrale première et de pouvoir déterminer les valeurs propres correspondantes.

Une application simple est la suivante, qui prévient du mouvement plan d'un point matériel ayant en mécanique classique l'intégrale première p_x/p_y.

$$A \equiv -\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial x}, \qquad B \equiv -\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial y},$$

$$H \equiv -\frac{h^2}{8\pi^2 m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2}\right) - \frac{Kh}{2\pi i}\left(x\frac{\partial}{\partial x} + y\frac{\partial}{\partial y} + 1\right) \text{ (K réel).}$$

Appliquons les résultats précédents au cas ci-dessus, en les supposant admis pour des opérateurs ayant une suite continue de fonctions propres on vérifie que l'équation aux valeurs propres $H(\psi) = E\Psi$, (X) admet alors une solution du type $\Psi(ax + by)$, a, b, constantes réelles quelconques et que l'on a

$$AB' - BA' \equiv 0,$$

car ici A, B, H étant indépendants du temps les fonctions φ sont solutions de (X).

SEMI-CONDUCTEURS. — *Sur l'interprétation d'expériences de photoconductibilité en champs élevés.* Note de M. **Daniel Curie**, présentée par M. Jean Cabannes.

Essai d'explication des récentes expériences de Kallmann, observant dans Zn S l'arrivée à l'anode d'un nombre d'électrons 1000 fois supérieur à celui des électrons libérés par le rayonnement : l'étude théorique de l'électroluminescence montre qu'il existe déjà, à des champs (10^4 V/cm) très inférieurs à ceux qui provoquent la rupture, des « avalanches » d'électrons dues à l'ionisation de niveaux donneurs.

1. H. Kallmann et ses collaborateurs [1] ont montré l'existence, dans les cristaux ou poudres cristallines photoluminescentes, de courants secondaires

(1) H. Kallmann et B. Kramer, *Phys. Rev.*, **87**, 1952, p. 91 ; R. Frerichs, *Phys. Rev.* **76**, 1949, p. 1869.

considérables : Ainsi un ZnS est excité en ultraviolet 3 660 Å avec une puissance de 10 $\mu W/cm^2$, qui, énergétiquement, ne peut ioniser qu'environ 10^{13} activateurs par seconde; or les courants observés, avec des champs de 25 000 V/cm, correspondent à l'arrivée à l'anode de 10^{16} électrons/cm^2/s, soit 1000 fois plus que le nombre d'électrons libérés par l'irradiation.

2. L'entrée d'électrons par la cathode expliquerait un tel résultat. Cette raison a été proposée par Frerichs ([1]), mais ne semble pas avoir été retenue dans le travail ultérieur de Kallmann. Elle paraît en effet difficilement soutenable : on n'a en photoconductibilité de preuves certaines de l'entrée d'électrons par la cathode qu'au-dessus de 200°C ([2]), alors que les expériences de Kallmann et Kramer sont faites à la température ordinaire.

Toutefois, mais seulement à des tensions environ 10 fois plus élevées, on pourrait observer l'arrivée d'électrons par un effet tunnel à travers la barrière cathodique, effet observé par Piper et Williams ([3]). L'expérience n'a montré cet effet que sur des monocristaux, alors que Kallmann et Kramer utilisent des poudres; de plus si ce mécanisme intervenait, le courant croîtrait avec la tension beaucoup plus vite qu'en réalité.

Notons avec ces auteurs que la formule $j = ne\mu E$ permet de retrouver l'ordre de grandeur du courant observé j (μ, mobilité; E, champ) : aux champs utilisés ici, elle conduit à des courants 1 000 fois supérieurs au courant de saturation; mais elle n'est alors pas applicable; elle ne le serait qu'aux champs assez faibles pour ne pas perturber la densité n des électrons de conductibilité. Il y a ici saturation : comme dans les chambres d'ionisation, le courant est alors égal au nombre d'électrons libérés par l'excitation, tant que n'apparaissent pas les avalanches de Townsend.

3. Je propose d'expliquer le résultat de Kallmann par des avalanches analogues dans le diélectrique. De telles avalanches n'ont été jusqu'à présent mises en évidence que lors de la rupture et aux tensions immédiatement inférieures. Elles sont alors dues à l'arrachement d'électrons de la bande de valence et ont un facteur de multiplication considérable (plus de 10^{10} électrons libérés par électron initial). Lors des expériences de Kallmann, le champ, de quelques dizaines de milliers de volts par centimètre seulement, est beaucoup trop faible pour les provoquer.

L'étude théorique de l'électroluminescence ([4]) montre qu'aux champs alors utilisés (10^4 V/cm) les électrons de conductibilité sont susceptibles de s'accélérer et d'exciter les centres, en arrachant un électron. Il y a donc une augmentation en chaîne du nombre d'électrons libres. La différence avec la rupture est que la plupart des électrons restent lents; seuls s'accélèrent ceux

---

([2]) F. Seitz, *Théorie moderne des Solides,* Paris, Masson, 1949, p. 633.

([3]) *Phys. Rev.*, **87**, 1952, p. 151.

([4]) D. Curie, *J. Phys. Rad.*, **13**, 1952, p.317; **14**, 1953, p. 135 et 510.

favorisés par les fluctuations de diffusion thermique; d'autre part il y a ionisation de niveaux d'impuretés, et pratiquement pas de la bande de valence du cristal comme dans la rupture. Aussi les chaînes en électroluminescence ont un facteur de multiplication beaucoup moins grand que les avalanches intervenant lors de la rupture.

Bien des raisons conduisent à admettre qu'il y a, en plus des centres luminogènes, des niveaux donneurs d'électrons dont l'ionisation joue un rôle prépondérant dans le développement des chaînes; ces niveaux auraient une profondeur de 1 eV environ dans ZnS ([4]) : moins profonds que les centres, ils seraient plus faciles à ioniser.

Soient ϖ_a le parcours d'un électron avant la suite de diffusions favorables provoquant le début de l'accélération et $\varpi_m \sim 10^{-5}$ cm le parcours d'un électron s'accélérant jusqu'au choc, sur le centre ou niveau donneur, interrompant l'accélération. Si p est la probabilité que ϖ_m se termine par l'ionisation d'un niveau, le facteur de multiplication de la chaîne est $f=(1+p)^n$ au bout du parcours $n(\varpi_a+\varpi_m)$.

On parvient à $f=1\,000$ pour l'épaisseur de substance utilisée par Kallmann (0,1 mm) en admettant $\varpi_a \sim 10^{-4}$ cm.

On expliquerait alors les résultats de Kallmann par l'arrivée à l'anode de f électrons par électron provenant de l'excitation, cette multiplication se produisant avec des champs de l'ordre de grandeur de ceux qui provoquent l'électroluminescence dans les substances sensibles, soit 10^4 V/cm.

L'électroluminescence nécessite l'existence des centres luminogènes; le développement des chaînes peut avoir lieu par ionisation des seuls niveaux donneurs dans les substances dépourvues de centres. De plus, un ZnS luminescent peut être non électroluminescent si le champ est incapable d'amener dans la bande de conductibilité les électrons « têtes des chaînes »; mais en photoconductibilité l'électron tête de chaîne est fourni par l'excitation : *le développement des chaînes ne nécessite nullement la sensibilité à l'électroluminescence.*

Les chaînes dues à l'ionisation de niveaux donneurs ont lieu avec des champs beaucoup plus faibles que celles par ionisation de la bande de valence. Leur amplitude croît beaucoup moins vite avec la tension (à peu près linéairement au lieu d'exponentiellement), car leur amorçage dépend surtout des fluctuations de diffusion thermique, et moins du champ; cela semble résulter de ce que dans la variation de la brillance des substances électroluminescentes avec la tension le facteur f n'est pas prépondérant, et être en accord avec la variation à peu près linéaire du photocourant dans les expériences de Kallmann.

Leur développement demande une épaisseur suffisante de diélectrique (0,1 mm). Shockley ([5]) avait recherché une multiplication du photocourant à

([5]) *Phys. Rev.*, **83**, 1951, p. 650.

la traversée d'une jonction $p-n$; le champ y était élevé (10^5 V/cm), mais l'épaisseur trop faible (10^{-4} cm) : l'essai a été négatif.

SPECTROSCOPIE. — *Quelques remarques concernant les bandes de Swings et la formation de poussières graphitiques.* Note de MM. **Serge Hautecler** et **Boris Rosen**, transmise par M. Marcel Dehalu.

Il a été montré précédemment [1], [2], qu'il existe un rapport direct entre l'émission des bandes de Swings [3] et la formation d'étincelles brillantes dans la décharge à cathode creuse en graphite, opérant dans l'hydrogène que nous utilisons pour exciter ces bandes. En modifiant les conditions d'excitation, il a été possible de photographier le spectre des étincelles indépendamment de l'émission générale de la décharge. Seules, les bandes de C_2 caractérisent la zone des étincelles; les bandes de CH et les bandes de Swings ne sont que faiblement renforcées dans cette zone, tandis que les bandes de H_2 ne le sont pas du tout.

De l'ensemble de nos observations on peut déduire les résultats suivants :

1. Tandis que la molécule C_2 se forme dans la décharge à cathode creuse simultanément avec l'arrachement de particules de graphite par l'impact des ions d'hydrogène, la « molécule 4050 Å » [4] se forme dans un processus secondaire.

2. La répartition spatiale des différentes émissions dans la décharge favorise l'hypothèse antérieure [1] selon laquelle la molécule 4050 Å serait un produit intermédiaire entre les hydrocarbures simples et la suie, formée par pyrolyse, polymérisation et déshydrogénation successive de ces hydrocarbures.

3. Les bandes de Merrill-Sanford qui caractérisent l'absorption des étoiles carbonées dans la région 5200-4200 Å [6] n'apparaissent pas dans l'émission de la cathode. Par contre, on constate des coïncidences marquées

(1) B. Rosen, *Mém. Soc. Roy. Liége*, 13, 1953, p. 187.

(2) B. Rosen et P. Swings, *Ann. d'Astrophys.*, 16, 1953, p. 82.

(3) L'expression « bandes de Swings » pour désigner le « groupe 4050 » a été suggérée par O. Struve [13].

(4) Il est actuellement assez généralement admis, que le groupe 4050 Å appartient à la molécule C_3; cependant les preuves en faveur de cette hypothèse ne peuvent pas encore être considérées comme définitives [*voir*, par exemple [2]]. Une étude approfondie serait nécessaire pour trancher cette question, et sous cet aspect, les données récentes concernant le processus d'évaporation de C, C_2 et C_3 d'une surface de carbone portée à haute température [5] seront certainement d'une grande importance.

(5) W. A. Chupka et M. G. Inghram, *J. Chem. Phys.*, 21, 1953, p. 1313.

(6) A. McKellar, *J.*, *J. R. A. S. Canada*, 41, 1947, p. 141; R. F. Sanford, *Ap. J.*, 111, 1950, p. 262.

entre certaines bandes émises dans la décharge et les bandes de Swings-Rao (7) qui caractérisent l'absorption des étoiles carbonées dans la région 3 850-3 300 Å.

Les expériences mentionnées permettent d'approfondir les considérations antérieures sur les rapports entre l'absorption et l'émission des bandes de Swings en laboratoire et dans les sources cosmiques, l'absorption dans l'ultraviolet lointain et la formation des poussières graphitiques. En ce qui concerne les étoiles carbonées, ce rapport a été discuté en collaboration avec P. Swings (2). L'un de nous (B. R.) a montré récemment (8) que la formation des nuages de noir de fumée pourrait être rendue responsable pour la « couche violette » de la planète Mars. Il serait évidemment intéressant d'étudier la possibilité d'étendre ces considérations à d'autres atmosphères et, en premier lieu, à celles où on peut supposer l'existence de poussières cosmiques. Rappelons à ce sujet l'hypothèse déjà ancienne de Merril (9) qui interprète divers phénomènes caractérisant les étoiles variables par l'éjection de nuages de poussières, ainsi que le fait qu'un très grand nombre des étoiles variables irrégulières sont des étoiles carbonées (10).

Dans cet ordre d'idées, le cas de R. Coronæ Borealis est d'une importance particulière. Déjà en 1939, O'Keefe (11) a supposé que l'éjection de poussière carbonique est à la base des variations très considérables et très irrégulières de cette étoile. Il a montré que la thermodynamique de ce processus est en accord général avec l'interprétation proposée (12). Certaines difficultés ont été évoquées dans une étude plus récente de Herbig (14), l'une d'entre elles étant due au fait que les constantes thermodynamiques concernant le carbone ne paraissaient plus être les mêmes que celles adoptées en 1939. Cette objection n'est plus valable aujourd'hui, la valeur la plus probable pour l'énergie de sublimation du carbone (15) s'étant sensiblement rapprochée de celle adoptée par O'Keefe. D'autre part, il est intéressant de noter que les bandes de Sanford, c'est-à-dire des bandes probablement apparentées aux bandes de Swings, semblent être présentes dans R Coronæ Borealis (16).

---

(7) P. SWINGS, *Ann. d'Astrophys.*, 1953 (sous presse).

(8) B. ROSEN, *Ann. d'Astrophys.*, 1953 (sous presse).

(9) P. W. MERRILL, *Spectra of Long Period Variable Stars,* The University of Chicago Press, Chicago, 1940, p. 98.

(10) J. V. MATVEEV, *Étoiles variables*, **8**, 1951, p. 16 (en russe).

(11) J. A. O'KEEFE, *Ap. J.*, **90**, 1939, p. 294.

(12) Cet aspect du problème a été évoqué récemment dans un remarquable aperçu de O. Struve se rapportant aux « Flaming Stars » (13).

(13) O. STRUVE, *Sky and Telescope*, **12**, 1953, p. 261.

(14) G. H. HERBIG, *Ap. J.*, **110**, 1949, p. 143.

(15) TH. DOEHAERD, P. GOLDFINGER et F. WAELBROECK, *J. Chem. Phys.*, **20**, 1952, p. 757.

(16) D'après les données rassemblées par L. Berman (17).

(17) L. BERMAN, *Ap. J.*, **71**, 1935, p. 369.

THÉORIE DES SOLIDES. — *Résistance électrique et pouvoir thermoélectrique supplémentaires dus aux lacunes dans les métaux.* Note de M. **Florin Abelès**, présentée par M. Jean Cabannes.

Nous désignons par lacune le manque d'un atome dans le réseau du métal envisagé. C'est donc un défaut du réseau, qui produira une diffusion supplémentaire des électrons et contribuera ainsi à augmenter de $\Delta\rho$ la résistivité et de ΔS le pouvoir thermoélectrique du métal envisagé. Pour évaluer $\Delta\rho$ et ΔS, nous avons choisi un modèle particulièrement simple, mais raisonnable. Nous supposons que le métal est formé d'un gaz d'électrons libres obéissant à la statistique de Fermi-Dirac; la présence de la lacune se traduisant par l'apparition d'un potentiel répulsif V_0 constant, qui s'étend sur une distance $r=a$ autour du centre de la lacune, a étant le rayon de la sphère atomique. La valeur de V_0 sera déterminée par la condition de Friedel [1], qui exprime que ce potentiel est juste capable de repousser Z électrons dans la sphère atomique, Z étant le nombre des électrons de valence du métal. Cette condition nécessite le calcul des déphasages à l'infini η_l des fonctions électroniques lors de la diffusion d'un électron par le potentiel perturbateur V_0; elle s'écrit :

$$\frac{2}{\pi}\sum_l (2l+1)\eta_l = -Z.$$

Une fois V_0 et les η_l déterminés, il suffit d'évaluer la section de diffusion efficace $\mathcal{A}$ pour en déduire $\Delta\rho$ par la relation simple [2].

$$\Delta\rho = c\frac{\hbar k \mathcal{A}}{Z e^2},$$

k étant le moment des électrons au sommet de la distribution de Fermi, c la concentration des impuretés, e la charge de l'électron et $2\pi\hbar$ la constante de Planck. On montre facilement [3] que

$$\mathcal{A} = \frac{4\pi}{k^2}\sum_l [(2l+1)\sin^2\eta_l - 2l\sin\eta_l\sin\eta_{l-1}\cos(\eta_{l-1}-\eta_l)] = \frac{4\pi A}{k^2},$$

d'où

$$\Delta\rho = c\frac{2hA}{Ze^2k}.$$

L'avantage de notre modèle provient de ce que les η_l sont des fonctions de ka

(1) J. Friedel, *Phil. Mag.*, 43, 1952, p. 153.

(2) N. F. Mott et I. N. Sneddon, *Wave mechanics and its applications*, Oxford, 1948, p. 222.

(3) K. Huang, *Proc. Phys. Soc.*, 60, 1948, p. 161.

et $k_0 a$ uniquement ($k_0^2 = 2mV_0/\hbar^2$). Or ka ne dépend, dans l'approximation des électrons libres, que de la valence Z du métal, puisque $ka = (9\pi Z/4)^{1/3}$.

Dans le cas des métaux monovalents ($Z = 1$; $ka = 1,9192$), on trouve, après un calcul exact, $k_0 a = 1,787$ et $\eta_0 = -0,75706$; $\eta_1 = -0,20875$; $\eta_2 = -0,02917$; $\eta_3 = -0,00483$, d'où $(2/\pi)\sum_0^3 (2l+1)\eta_l = -0,995$. Il s'ensuit que, si k est exprimé en unités atomiques (unité de longueur : 0,529 Å) et c en pour-cent, $\Delta\rho$ en microohms-centimètre est donné par $\Delta\rho = 0,923 c/k$. Ceci permet de dresser le tableau suivant :

Métal	Li.	Na.	K.	Rb.	Cs.	Cu.	Ag.	Au.
$\frac{\Delta\rho}{c}$ μΩ/cm	1,57	1,92	2,39	2,55	2,76	1,28	1,45	1,45

Connaissant $\Delta\rho$, ainsi que la résistivité ρ et le pouvoir thermoélectrique S du métal pur, on en déduit ΔS par la relation ([4])

$$\frac{\Delta S}{S} = \frac{-1 + \frac{\Delta x}{x}}{1 + \frac{\rho}{\Delta\rho}}$$

où

$$x = -\frac{k}{2}\frac{d}{dk}(\mathrm{Ln}\,\rho), \qquad \Delta x = -\frac{k}{2}\frac{d}{dk}(\mathrm{Ln}\,\Delta\rho).$$

Dans cette formule tout est connu sauf Δx, qui peut s'écrire dans notre cas

$$\Delta x = -\frac{ka}{2}\frac{d}{d(ka)}(\mathrm{Ln}\,A) + \frac{1}{2}$$

ce qui montre que, puisque A et ka sont les mêmes pour tous les métaux d'une valence donnée, Δx ne dépend que de Z. Pour les monovalents, notre calcul exact nous a fourni la valeur $\Delta x = 0,3$, d'où l'on déduit, à titre d'exemple, les valeurs suivantes de ΔS : $-1,18$ pour Ag; $-1,08$ pour Au; $-0,97$ pour Cu (ΔS exprimée en microvolts par degré).

Nous avons refait aussi tous les calculs dans l'approximation de Born, qui consiste à remplacer $\exp(i\eta_l)$ par $1 + i\eta_l$. On trouve que la condition de Friedel s'écrit $(k_0 a)^2 = -3\pi Z/2ka$, ce qui conduit, dans le cas des métaux monovalents à $k_0 a = 1,567$, valeur assez différente de celle obtenue par le calcul exact, ce qui est tout naturel, étant donné la grandeur des η_0 et η_1. Poursuivant le calcul, on trouve

$$\mathcal{A} = \frac{\pi (k_0 a)^4}{k^2 (ka)^2}\left\{-\frac{1}{2} + \frac{\sin(4ka)}{4ka} - \frac{\sin^2(2ka)}{2(2ka)^2} - \frac{1}{2}\int_0^{4ka}\frac{\cos y - 1}{y}\,dy\right\} = \frac{\pi (k_0 a)^4 B}{k^2 (ka)^2}$$

L'erreur commise en appliquant l'approximation de Born au calcul de $\mathcal{A}$ agit

([4]) J. Friedel, *Thèse*, Paris, 1953.

sur le résultat dans le sens contraire de la précédente et l'on trouve ainsi, avec les mêmes unités que plus haut $\Delta\rho = 0{,}962\ c/k\ \mu\Omega$ cm valeur en bon accord avec le résultat du calcul exact.

Nous avons appliqué ce résultat aux métaux multivalents, pour lesquels il doit être probablement moins bon, et nous avons trouvé $\Delta\rho = 0{,}789\ c/k$ et $0{,}727\ c/k$ pour les divalents et les trivalents respectivement.

Par contre, on trouve, en appliquant toujours l'approximation de Born, une valeur de Δx très différente de celle obtenue plus haut. En effet, on a

$$\Delta x = \frac{3}{2} - \frac{ka}{2}\,\frac{d}{d(ka)}(\mathrm{LnB}) = 1{,}47$$

pour les monovalents.

On peut montrer que, dans l'approximation de Born, $\Delta\rho$ est inversement proportionnel à la masse effective des électrons de conduction du métal.

LUMINESCENCE. — *Recherches sur l'oxyde d'antimoine luminescent.* Note de MM. **Joseph Janin** et **Roger Bernard**, présentée par M. Jean Cabannes.

Sublimé dans des conditions spéciales, le trioxyde d'antimoine cristallisé présente une fluorescence verte s'il contient du manganèse (maximum d'émission voisin de 5200 Å; bandes d'excitation de maxima : 2340 et 2800 Å) ou une phosphorescence bleue, en l'absence de manganèse (émission maximum vers 4400 Å; bande d'excitation : 2340 Å).

1. Préparation de l'oxyde d'antimoine luminescent. — Un mélange de composition : Sb_2O_3 amorphe, 10 parties, et ClNA, 2 parties (avec éventuellement 2 parties de chlorure de manganèse ou de permanganate de potassium) est délayé dans un peu d'eau bidistillée puis disposé sur un support réfractaire recouvert de carbonate de calcium et chauffé à 1200°C pendant 15 mn. A cette température se forment des cristaux de trioxyde d'antimoine qu'on recueille après refroidissement et lave à l'acide chlorhydrique et à l'eau.

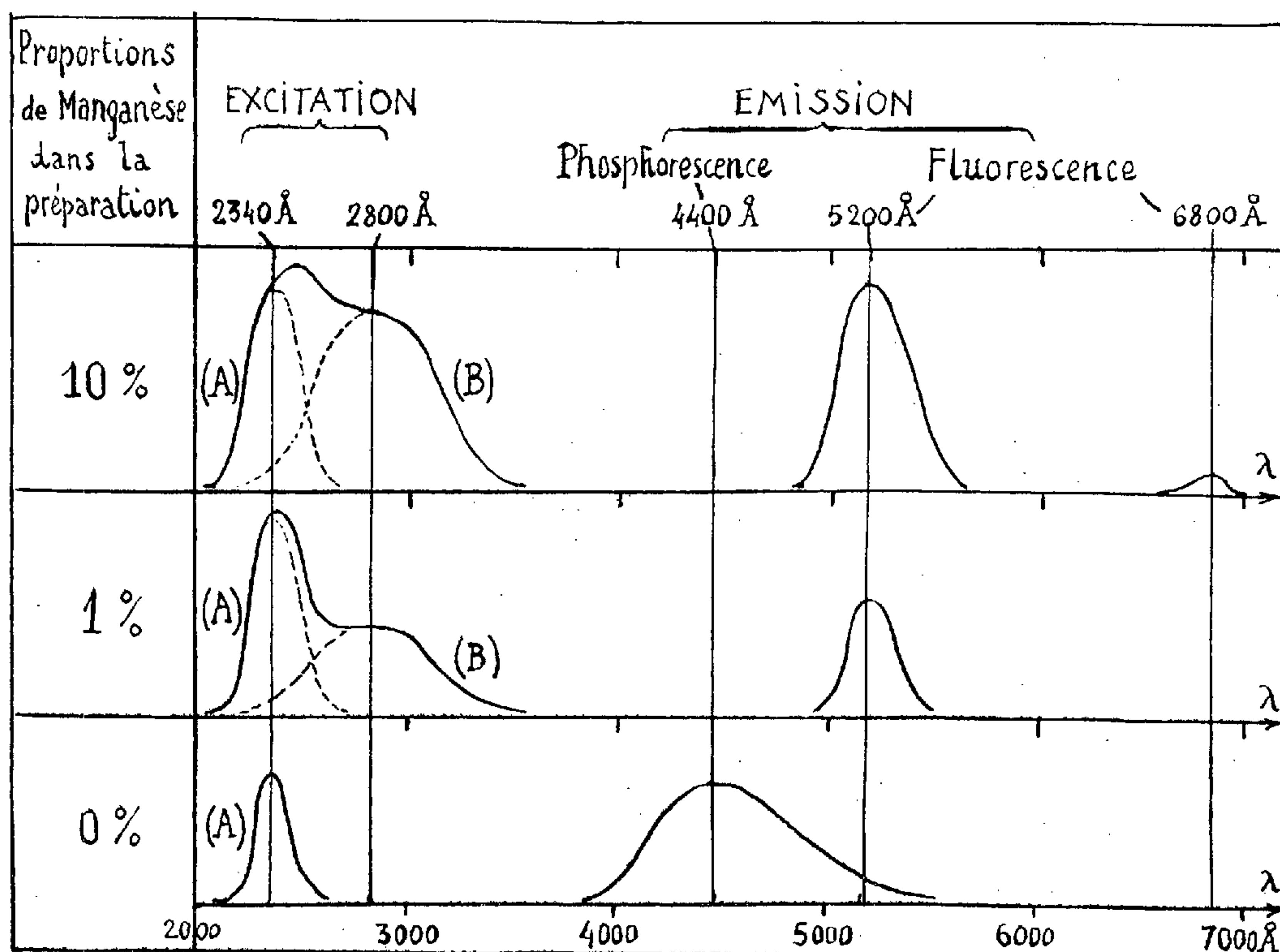
Nous avons cherché à interpréter le mécanisme des transformations produites au cours de la préparation à l'aide d'expériences de thermogravimétrie. Nous avons ainsi observé qu'entre 400 et 600°C le trioxyde amorphe fixe de l'oxygène et se transforme en tétroxyde également amorphe et qu'à partir de 950°C ce dernier se sublime. Il est vraisemblable qu'au-dessus de 1100°C le tétroxyde gazeux se dissocie en oxygène et trioxyde qui se dépose en cristaux. Cette hypothèse permet d'expliquer le fait que les cristaux apparaissent seulement à température élevée.

2. Propriétés optiques. — Le produit ainsi obtenu présente une fluorescence verte lorsqu'on a introduit du manganèse dans la préparation ou une phosphorescence bleue dans le cas contraire.

Analyse de la lumière émise par fluorescence (cristaux activés par le manganèse). — L'émission de fluorescence se compose de deux bandes d'importance très inégale :

1° une bande verte intense, entre 4 900 et 5 500 Å avec un maximum situé vers 5 200 Å.

2° une bande rouge très faible et étroite, entre 6 700 et 6 900 Å qui apparaît seulement pour de fortes concentrations en manganèse.



Analyse de la lumière émise par phosphorescence (cristaux sans manganèse). — Le dispositif expérimental utilisé est le suivant : une lampe à vapeur de mercure excite pendant 5 s le produit phosphorescent. Le circuit de la lampe est coupé automatiquement en même temps que s'ouvre un volet masquant la fente d'un spectrographe. Le spectre de phosphorescence est ainsi enregistré pendant 10 s, après quoi le dispositif automatique replace le système dans les conditions initiales et le même cycle se poursuit pendant quelques heures. Le spectre obtenu présente une large bande dont les limites sont 3 800 et 5 500 Å et le maximum 4 400 Å, comme on le voit sur la figure.

Étude des spectres d'excitation. — La substance est éclairée par un rayonnement quasi monochromatique. La lumière émise par luminescence est

recueillie sur un photomultiplicateur R.C.A.I.P.21 et un filtre approprié permet d'éliminer le rayonnement excitateur diffusé.

Les courbes tracées sur la figure donnent, en fonction de la longueur d'onde, le courant débité par le photomultiplicateur. On distingue deux bandes (en pointillé) :

(A) une bande intense observable dans tous les cas. Elle est comprise entre 2 200 et 2 500 Å et son maximum est situé à 2 340 Å.

(B) une bande large dont les limites atteignent 2 000 et 3 500 Å pour les fortes concentrations en mangagnèse et dont le maximum est situé au voisinage de 2 800 Å. Cette bande n'existe pas dans les cristaux préparés sans manganèse. Son intensité croît avec la teneur en activateur.

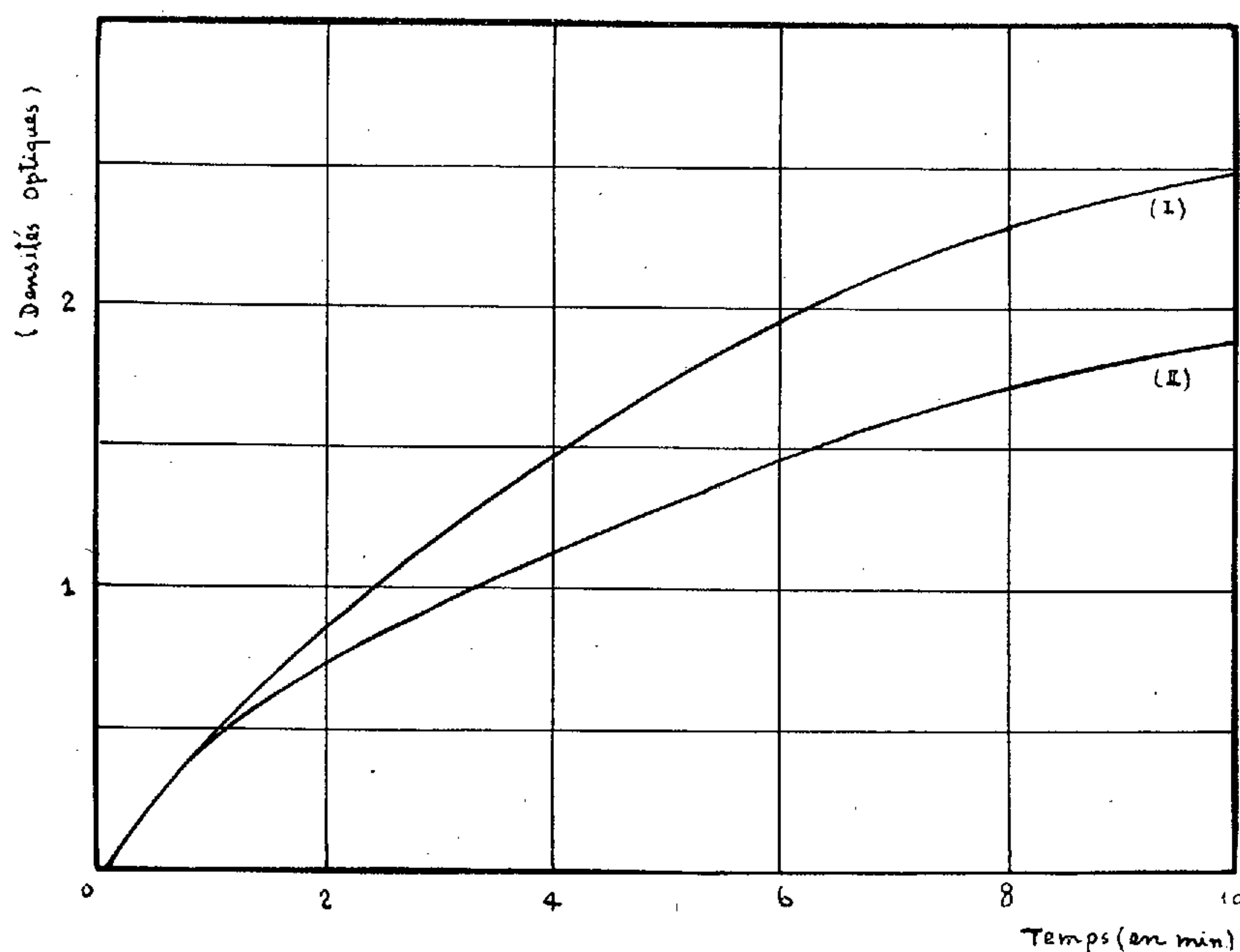
La bande (B) peut donc être attribuée au manganèse alors que la bande (A) est caractéristique de la substance de base. Il est vraisemblable qu'elle est liée à l'existence de défauts dans le réseau (par exemple atomes d'antimoine intersticiels). Il se produirait un transfert d'énergie aux centres manganèse responsables de l'émission verte quand ce dernier élément est présent dans le cristal.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Action des rayons* β *de* ^{204}Tl *et de* ^{90}Sr *sur les films photographiques ordinaires*. Note (*) de M. **Ouang Te-Tchao** et Mme **Eliane Montel**, présentée par M. Jean Cabannes.

On sait que la masse d'une feuille mince quelconque peut être mesurée, dans la plupart des cas, avec une précision de l'ordre de 1 %, par la méthode d'absorption des particules β émises par un radioélément convenable. Ce procédé est couramment utilisé dans l'industrie, par exemple dans les fabriques de papier, pour contrôler sans contact direct l'épaisseur de la matière en cours de fabrication. Or, une telle méthode paraît devoir être exclue pour déterminer l'épaisseur d'émulsion des films photographiques, sous peine de les voiler. A notre connaissance, il n'existe pas de méthode industrielle pour effectuer avec précision ce genre de mesures. Jusqu'ici on s'est contenté de régler l'épaisseur de la couche sensible par la vitesse de consommation de la matière humide déposée sur le support d'acétate de cellulose. Cependant, on sait que dans un film ordinaire à couche d'émulsion mince, chaque grain de bromure d'argent doit, pour devenir développable, absorber un certain nombre de particules β. Il semble donc qu'en exposant les grains pendant un temps assez court, on puisse appliquer la méthode d'absorption sans risquer de voiler le film et le rendre ainsi inapte aux usages courants.

(*) Séance du 28 septembre 1953.

A l'aide d'un système de poulies entraînées par un petit moteur, nous avons réalisé un montage analogue à celui utilisé dans l'industrie pour faire défiler le film à une vitesse constante devant une source radioactive. La vitesse minimum a été réglée à 6,6 cm/s, ce qui correspond aux vitesses couramment adoptées dans l'industrie photographique : de 4 à 10 m/mn.



Nous avons utilisé deux émetteurs de rayons β purs, le ^{204}Tl et le ^{90}Sr d'énergie maximum différente, chacun d'eux d'intensité égale à 5 mc. Chaque source était déposée sur un support en laiton de 7 cm de diamètre. La distance entre l'émetteur et le film a été maintenue à 2,5 cm. Deux séries de films ont été étudiées : l'une dite « Panchro Studio », dont la sensibilité est de 33° Scheiner environ; l'autre dite « Radio normal », beaucoup plus sensible à l'action des électrons.

Pour chaque pose, nous avons déterminé au centre du film une zone témoin définie par une pastille de Pb qui arrêtait complètement les particules β. Après développement, nous avons enregistré les densités optiques par rapport à celle de la zone témoin à l'aide d'un microphotomètre.

Pour la série des films « Panchro Studio », les courbes d'enregistrement montrent qu'aucune modification apparente n'est produite par l'action de l'une ou l'autre source, dans les conditions définies ci-dessus. Par contre, les films « Radio normal » dont la richesse en grains de bromure d'argent est beaucoup plus grande, ont été légèrement impressionnés.

En diaphragmant la source par deux fentes de 6 mm de hauteur et de 9 cm de largeur, nous avons étudié les densités optiques en fonction du temps d'exposition. Nous donnons ci-contre les courbes caractéristiques des films « Panchro Studio ».

La courbe I est obtenue par le ^{204}Tl et la courbe II par ^{90}Sr. Comme dans le cas de particules monocinétiques, la source ayant la plus faible énergie maximum a produit un noircissement plus marqué du film. Il est à noter que pour le ^{204}Tl dont l'énergie maximum est de 0,78 meV, la courbe obtenue coïncide avec celle donnée par E. S. Jetter et H. Blatz (1) qui utilisent des électrons monocinétiques de 0,8 meV, bien que ces auteurs aient employé des films d'une marque différente.

D'après les expériences ci-dessus, nous pouvons conclure qu'il est possible de contrôler l'épaisseur d'émulsion des films ordinaires par la méthode d'absorption des particules β; d'ailleurs nos essais ont été effectués sur des films secs, alors que les films en cours de fabrication présentent, du fait de leur humidité, une sensibilité encore moindre à l'action du rayonnement. Remarquons que la formation d'images latentes dues à cette action accroît la sensibilité, mais il n'en résulte aucun inconvénient si l'on se borne ultérieurement aux usages courants de la photographie.

RADIOACTIVITÉ. — *Prospection de la radioactivité de l'air.*
Note de M. **Hubert Garrigue**, présentée par M. Jean Cabannes.

Invasion radioactive à moyenne altitude aux environs du 15 août 1953, décelée en vol à bord de l'avion-laboratoire du S. A. L. S.

La recherche et la détection en vol du « nuage atomique », effectuées pour la première fois en juillet 1946 (1), sont poursuivies depuis cette époque. Mais la technique utilisée a beaucoup évolué. En particulier, on a allégé le matériel emporté à bord : l'altitude d'opération est ainsi plus facilement atteinte ou plus élevée. Par ailleurs, des condensateurs spéciaux en verre siliconé permettent un filtrage plus correct de la haute tension alimentant le récepteur qui recueille les particules contenues dans l'atmosphère; il en résulte une amélioration nette du rendement, évaluée par le facteur 1,5.

Les derniers résultats, les plus marquants, sont résumés dans le tableau suivant, qui mentionne également les valeurs de quelques mesures au sol (Observatoire du sommet du Puy-de-Dôme).

(1) *Nucleonics*, **10**, n° **10**, 1952, p. 43.

(1) *Comptes rendus*, **228**, 1949, p. 1583.

Date.	Prélèvement.	Altitude (m).	Résultat.
16-4-53.....	Neige au sol	1 460	Traces à longue période
17-4-53.....	»	1 460	Mesure du rayonnement pénétrant au sol : valeur normale
18-4-53.....	Air libre	3 000	Néant
29-4-53.....	Neige au sol	1 460	Traces période 10 jours
1-5-53.....	Air libre	3 000	Néant
24-5-53.....	»	1 500	Traces (?)
31-5-53.....	»	2 500	Néant
12-6-53.....	»	3 500	Néant (air très pur) (*)
27-6-53.....	»	2 600	»
25-7-53.....	»	3 700	»
8-8-53.....	»	3 500	Traces période 25 h
15-8-53.....	»	3 000	Corps « A », période 25 h, $0,1.10^{-18}$ équivalent de Curie de radon par centimètre cube
28-8-53.....	»	3 000	Corps « A », $0,05.10^{-18}$ équivalent de Curie de radon par centimètre cube
5-9-53.....	»	2 900	Traces à longue période
20-9-53.....	»	3 700	»

(*) Teneur en radon et thoron d'origine terrestre, très faible par rapport à la normale.

Il convient de remarquer que l'activité anormale de l'air libre, à moyenne altitude, reste faible ou non décelable jusqu'au début d'août, ce qui confirmerait l'existence d'une pluviosité générale plus importante à l'échelle du globe [2].

Les 15, 28 août et 5 septembre 1953, on décèle une nette invasion radioactive (corps de période apparente 25 h). Les circonstances n'ont pas permis de multiplier les vols de prospection à cette époque, mais on peut estimer que le maximum d'intensité se situait aux environs du 15 août 1953. Il est naturellement difficile de faire des hypothèses sur l'origine des produits radioactifs décelés, car à cette époque, la situation météorologique a évolué dans le sens d'une période de beau temps sur une vaste étendue : l'atmosphère n'est donc plus lavée dans ses basses couches par les précipitations, comme dans les périodes précédentes.

Signalons que l'on a eu l'occasion d'analyser les résidus d'évaporation à siccité [3] de 5 l d'eau de fusion de grêle recueillie au sol pendant le « micro-cyclone » d'un diamètre évalué à 10 km, survenu aussitôt après le vol expérimental du 8 août 1953, qui a dévasté la région d'Orcines (Puy-de-Dôme). (Chute de température : 9° C; baisse du baromètre : 2,3 mb, vers 17 h T. U.; durée totale de 30 à 50 mn, d'après les observations de la station de la Météorologie Nationale du sommet du Puy-de-Dôme.) L'analyse des résidus n'a révélé aucune radioactivité anormale [3].

(2) *Comptes rendus*, **234**, 1952, p. 1571.

(3) *Comptes rendus*, **233**, 1951, p. 1447.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Perméabilité sélective de membranes d'esters cellulosiques aux ions minéraux.* Note de MM. **Marcel Guillot** et **Pong Yuo**, présentée par M. Paul Lebeau.

La notion classique du libre passage des molécules et ions à travers les membranes de dialyse, par opposition à l'arrêt des micelles colloïdales, a été depuis longtemps corrigée par de nombreux travaux qui ont indiqué dans quelles conditions de telles membranes pouvaient exercer une action sélective sur le passage des ions. On a notamment mis en évidence l'influence du traitement préalable, par des réactifs chimiques (alcalis concentrés, acides concentrés), de membranes de collodion préparées extemporanément. On a montré, de plus, que si une grande dissymétrie acidobasique était maintenue entre les deux milieux de part et d'autre de la membrane, il en résultait une polarisation électrique de celle-ci, qui avait comme conséquence un effet de sélection sur les ions + et — auxquels elle livrait passage [1]. Toutefois, ces expériences, dans la plupart des cas, étaient relatives à des membranes d'une nature très particulière.

Nous nous sommes proposés d'étudier le cas d'une simple membrane d'acétate de cellulose mince (cellophane ordinaire de 1/100e de millimètre d'épaisseur), l'un des milieux étant constitué par une solution de concentration connue d'un phosphate de sodium, et l'autre milieu d'eau distillée. La concentration des ions $PO_4^{\equiv}$ et Na^+ dans la phase d'eau pure dans laquelle les ions diffusent, a été mesurée à chaque instant et rapportée au temps écoulé à partir du début de l'expérience. Pour le sodium, on a employé la photométrie de flamme, qui permet des déterminations instantanées avec une précision de 5 % environ. Pour l'ion $PO_4^{\equiv}$, on a utilisé la méthode de l'indicateur radioactif ^{32}P, ajouté à la solution sous forme d'acide phosphorique marqué. Les mesures étaient faites après évaporation à sec de l'échantillon, dans les conditions où l'épaisseur était négligeable, avec un compteur de Geiger et Müller à rayons β mous (compteur cloche du Commissariat à l'Énergie atomique). L'amplificateur numérateur utilisé était du modèle à échelle de 100. Ces techniques de mesures permettent d'effectuer un très grand nombre de déterminations dans un temps court, et surtout de faire des mesures même au début de l'expérience, quand les concentrations sont encore très faibles.

Les essais étaient tous conduits à 20°, et l'homogénéité de chacune des deux phases était assurée par un barbotage d'azote, de manière à éviter, d'une part, les différences locales de concentration, et, d'autre part, la dissolution du CO_2 atmosphérique dans le liquide. Des prélèvements étaient

---

(1) P. Girard, *Comptes rendus*, **168**, 1919, p. 1335.

effectués de temps en temps, dont le volume était de l'ordre de 1 % seulement du volume total, de façon que l'on puisse négliger la variation de volume au cours de l'expérience. Enfin, le pH de la solution diluée vers lequel les ions diffusent était suivi à l'aide d'un dispositif à électrode de verre, relié directement, sans amplification, à un électromètre à quadrants. On effectuait ainsi une mesure absolue du potentiel d'électrode, sans aucun intermédiaire.

Les résultats obtenus sont les suivants :

Quelle que soit la nature du phosphate utilisé (PO_4Na_3, ou PO_4Na_2H, ou PO_4NaH_2, ou encore un mélange de deux de ces sels), on note, au *début* de l'expérience, une sélectivité en faveur de l'ion Na^+; cet effet est d'autant plus marqué que la solution de sel est plus alcaline, ou, en d'autres termes, que son pH est plus élevé. Avec le phosphate trisodique en solution M/15 (pH initial de la solution : 11,07), les concentrations étant évaluées en ions-gramme par litre, le rapport $[Na^+]/[PO_4^{\equiv}]$ est initialement de 9,3 du côté de l'eau distillée, alors qu'il est évidemment resté sensiblement égal à 3 du côté de la solution qui est beaucoup plus concentrée; cela revient à dire que la concentration initiale en Na^+ est trois fois plus grande du côté de l'eau distillée que du côté de la solution. Si l'expérience se poursuit, on voit cette perméabilité sélective du Na^+ s'atténuer progressivement pendant la première heure. Mais si l'on continue au delà de ce temps, on assiste à une évolution très complexe du phénomène. Suivant la valeur du pH de la solution, on peut noter, soit un passage équivalent des ions $PO_4^{\equiv}$ et Na^+, soit un passage préférentiel des ions $PO_4^{\equiv}$, ce qui correspond à un effet inverse de l'effet initial. Ce phénomène est particulièrement net avec une solution de PO_4Na_2H. Si, enfin, on prolonge l'essai pendant plusieurs heures, on tend vers un état final où le rapport $[Na^+]/[PO_4^{\equiv}]$ se rapproche de plus en plus de la valeur qu'il avait dans la solution initiale. On peut donc dire, en résumé, qu'il y a d'abord passage préférentiel des ions Na^+ suivi, dans le cas de PO_4Na_2H, d'un effet inverse. L'interprétation de faits de cet ordre a été discutée par R. E. Stauffer [2]. On avait autrefois proposé d'admettre que les dimensions des ions et la porosité de la membrane étaient le facteur déterminant de la sélectivité; puis, cette hypothèse n'étant pas en accord avec les faits observés, on avait imaginé que la solubilité des ions dans la membrane devait intervenir. Mais les travaux modernes ont montré qu'il était nécessaire de faire appel à d'autres mécanismes. La polarisation électrique de la membrane joue un rôle manifeste. De plus, une membrane hydrophile, comme celle que nous utilisons, peut évidemment adsorber les molécules d'eau, ce qui correspondra à un revêtement des interstices de la membrane par une

(2) R. E. STAUFFER in WEISSBERGER, *Technique of Organic Chemistry*, III, p. 323.

assise de molécules H_2O. Il en résulterait une plus grande facilité de passage pour les ions les plus hydrophiles. On peut également penser qu'une membrane possédant des —OH libres est susceptible de fixer sélectivement certains anions tels que $PO_4^{\equiv}$. Il nous semble que ces deux dernières hypothèses peuvent rendre compte des faits que nous observons : la membrane vierge hydratée laisserait passer sélectivement les ions sodium au début de l'expérience, mais elle changerait de structure par adsorption sélective d'ions, ce qui modifierait la suite du phénomène. Enfin, au bout d'un temps long, un équilibre définitif s'établirait avec égalisation des concentrations ioniques de part et d'autre de la membrane.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude radiocristallographique de l'hydruration progressive du lanthane.* Note (*) de MM. **Bertrand Dreyfus-Alain** et **Rodolphe Viallard**, transmise par M. Charles Mauguin.

Il est aujourd'hui bien connu que la composition des produits formés lors de la fixation de l'hydrogène ou du deutérium par des métaux des terres rares peut présenter des variations appréciables, liées à l'histoire des échantillons ([1]). L'étude radiocristallographique des hydrure ([2]) et deutérure ([3]) de lanthane a confirmé récemment l'importance de cette histoire, et permet de rapprocher ces variations de celles que présente la microstructure des composés étudiés.

Il apparaît en particulier que les circonstances de la réaction influent grandement sur l'organisation réticulaire à l'intérieur du solide, qui se trouve en définitive conditionnée par les contraintes qu'y développe cette réaction. Ceci est mis en évidence dans le tableau ci-dessous où se trouvent rapprochés les paramètres caractéristiques des structures, toutes cubiques à faces centrées, identifiées au cours d'expériences variées :

A. Rossi (1934)	5,62	5,63	5,65	5,66	5,70	(Hydrure)
B. Dreyfus-Alain (1952)	$5,68_5$	$5,86_5$	–	–	–	(Hydrure)
B. Dreyfus-Alain (1953)	$5,60_0$	$5,67_6$	$5,69_1$	–	–	(Deutérure)

Les écarts entre les diverses valeurs sont tels, que ces résultats ne sauraient être utilisés sans autre analyse en vue d'une étude de l'effet d'isotopie.

La nécessité apparaît dès lors de réaliser des conditions telles que les

(*) Séance du 28 septembre 1953.

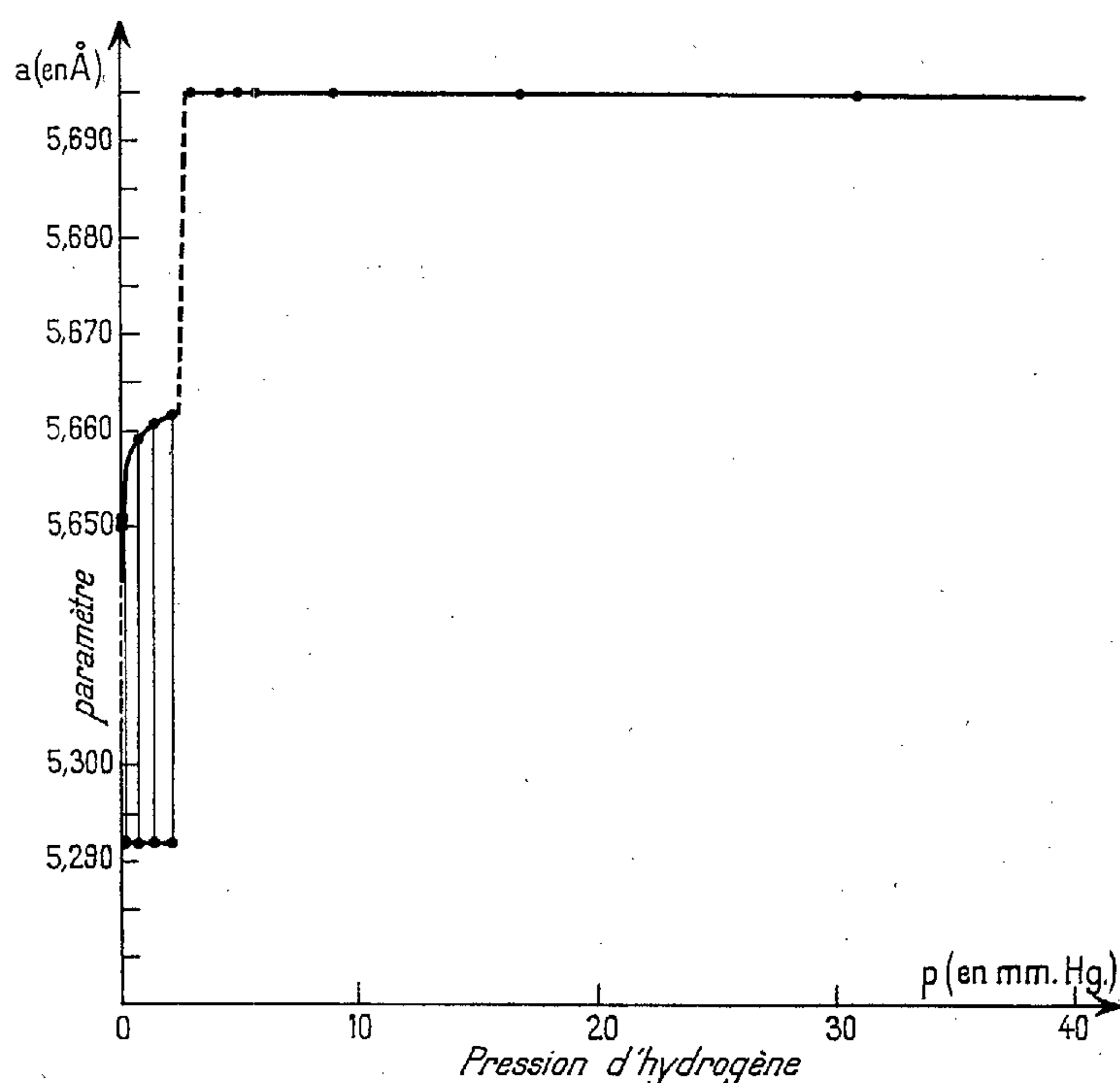
([1]) R. Viallard, *Thèse*, *Ann. Chim.*, 1945, p. 39 et suiv.

([2]) B. Dreyfus-Alain, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 540; *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 1295.

([3]) B. Dreyfus-Alain, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1265.

structures caractéristiques d'une suite d'états d'équilibre puissent être identifiées sans difficulté. Ces conditions ne sont manifestement pas réalisées au cours d'une réaction brutale entre le métal et un excès d'hydrogène. Mais elles peuvent être satisfaites si l'absorption du gaz est faite par additions successives, la température étant telle que d'éventuels effets d'hystérésis puissent se trouver éliminés. L'expérience montre qu'une température de 300° C se situe suffisamment au-dessus du seuil réactionnel pour que la réalisation des équilibres ne présente pas, dans ces conditions, de période d'induction.

L'observation radiocristallographique est effectuée dans les mêmes conditions que pour les déterminations antérieures, c'est-à-dire sur l'échantillon trempé après réaction, par refroidissement brusque.



L'expansion du réseau initial peut être reliée à la pression de remplissage du tube laboratoire. Disposant d'un échantillon de lanthane métallique en poudre microcristalline dont la masse est de l'ordre de 5 mg, on est conduit, pour obtenir des absorptions successives d'hydrogène, à opérer à des pressions très réduites. Aux plus basses pressions utilisées, il y a coexistence du réseau de lanthane métallique, cubique à faces centrées, de paramètre $a = 5{,}292$ Å, avec une phase hydrure, également cubique à faces centrées, dont le paramètre varie de 5,650 Å pour la pression de 0,01 mm Hg à 5,662 Å pour la pression de 2,2 mm Hg. Dans le domaine

de pression compris entre 2,2 et 2,9 mm Hg, le paramètre varie brusquement. A partir de 2,9 mm Hg, le paramètre, indépendant de la pression d'hydrogène, atteint 5,695 Å.

A côté de l'ensemble de raies caractéristiques du réseau de paramètre $a = 5,695$ Å, de nouvelles raies apparaissent. Au fur et à mesure que ce nouveau système de raies prend davantage d'importance, les raies du réseau de paramètre 5,695 Å s'élargissent. Certaines raies du nouveau système pourraient être attribuées à un réseau cubique à faces centrées de paramètre $a = 5,87$ Å, mais il n'est pas exclu qu'il puisse s'agir d'une structure de symétrie plus basse, accompagnant une évolution vers une structure moins ordonnée dont l'apparition pourrait correspondre à la fissuration du réseau avec formation d'hydrogène moléculaire.

Des expériences complémentaires, visant à préciser les relations entre les quantités de gaz fixé et les structures observées, sont en cours.

CHIMIE MINÉRALE. — *Dimorphisme du sulfure d'uranium* S_2U.
Note de MM. **Marius Picon** et **Jean Flahaut**, présentée par M. Paul Lebeau.

Le sulfure d'uranium S_2U existe sous deux formes ayant des propriétés différentes, α et β, respectivement stables à haute et basse température. Le point de transformation est voisin de 1350°. La formation de $S_2U\beta$ paraît liée à la présence de germes cristallins, et l'on peut obtenir les deux variétés au-dessous du point de transformation.

Le sulfure d'uranium S_2U a été le plus souvent préparé par action de l'hydrogène sulfuré sur le chlorure d'uranium ou le chlorure double d'uranium et de sodium, à des températures de l'ordre de 800° [Colani ([1])]. Récemment, Eastman, Brewer, Bromley, Gilles et Lofgren ([2]) ont fait agir directement l'hydrogène sulfuré sur un oxyde d'uranium. Ces auteurs opéraient dans un four à élément chauffant en graphite. A 1200-1300° la réduction est incomplète, et l'oxygène ne disparaît totalement qu'à environ 1450°; toutefois, le produit subirait alors une légère désulfuration. On le maintient ensuite dans l'hydrogène sulfuré à 1100° pour obtenir un sulfure présentant la composition théorique S_2U. La densité serait de 7,96 et la susceptibilité magnétique moléculaire : $3050 . 10^{-6}$. F $1850 \pm 100°$. Le spectre de rayons X n'a pas permis son identification ([3]).

De notre côté, nous avons étudié l'action de l'hydrogène sulfuré sur l'oxyde O_8U_3, en utilisant comme source de température un four électrique à élément chauffant en graphite. L'oxysulfure OSU apparaît vers 1000°,

([1]) *Ann. Chim. Phys.*, **12**, 1907, (8), p. 59.
([2]) *J. Amer. Chem. Soc.*, **72**, 1950, p. 4019.
([3]) Zachariasen, *Acta Cryst.*, **2**, 1949, p. 291.

comme nous l'avons montré précédemment ([4]), mais de petites quantités de sulfure S_2U se forment déjà vers 1080°; à 1150° ce dernier composé est relativement pur et ne contient plus que des traces d'oxygène.

Pour arriver à l'obtention d'un sulfure rigoureusement pur, nous avons procédé à des essais de réduction à températures constantes, comprises entre 1150 et 1800°. La présence d'une petite quantité d'oxygène est toujours constatée au-dessous de 1500°, mais on peut l'éliminer totalement en procédant à deux sulfurations successives, après avoir eu le soin de pulvériser finement le produit pour renouveler les surfaces en contact. Dans tous les cas, l'analyse chimique fournit des résultats en accord avec la formule S_2U. Nous n'avons pas constaté, aux températures les plus élevées, le déficit en soufre signalé par les auteurs américains. Les produits préparés vers 1300° forment une masse frittée; ils ont un aspect fondu au delà de 1350°, bien que le point de fusion du sulfure soit d'environ 250° plus élevé. Cette différence doit être attribuée à la présence simultanée, dès le début de la chauffe, de sulfure et d'oxy-sulfure, qui forment un mélange à bas point de fusion. Cette remarque a déjà été faite pour les dérivés correspondants de cérium ([5]).

L'examen des diagrammes de rayons X permet de reconnaître l'existence de deux formes distinctes, que nous désignerons respectivement par $S_2U\alpha$ et $S_2U\beta$. Au point de vue de la formation et de la stabilité de ces variétés, on peut observer trois zones dans l'intervalle des températures étudiées.

Dans la première, qui s'étend au-dessous de 1350°, on peut obtenir l'une ou l'autre des deux formes, et jamais un mélange des deux. L'addition de petites quantités de $S_2U\beta$ à $S_2U\alpha$ provoque rapidement la transformation de ce dernier vers 1250°. A 1180°, le passage est nettement plus lent, et donne seulement un mélange enrichi en $S_2U\beta$. Il résulte de ces observations que $S_2U\beta$ est stable à ces températures, et que $S_2U\alpha$, métastable, ne peut se former qu'en l'absence de germes cristallins de l'autre. Nous avons pu ainsi préparer à la même température de 1250°, suivant la technique indiquée plus haut, $S_2U\alpha$(S : 20,93 % ; U : 78,63 %), et d'autre part $S_2U\beta$(S : 21,13 % ; U : 78,65 % ; théorie pour S_2U : S : 21,22 % ; U : 78,78 %).

Pour des températures supérieures à 1350°, et inférieures à 1590°, point de fusion du sulfure, on obtient toujours $S_2U\alpha$ lors de la préparation par action d'hydrogène sulfuré sur l'oxyde. De même, un mélange des deux variétés évolue vers $S_2U\alpha$, lentement à 1370°, plus rapidement au-dessus. La transformation de $S_2U\beta$ pur paraît plus lente. $S_2U\alpha$ est donc stable dans ces conditions, et la température de 1350°, qui est déterminée à $\pm 20°$, est le point de transition du système.

Quand on chauffe le sulfure d'uranium au delà de son point de fusion, 1590°,

---

([4]) M. PICON et J. FLAHAUT, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 816.

([5]) EASTMAN, BREWER, BROMLEY, GILLES et LOFGREN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 3896.

la nature des phases obtenues durant le refroidissement dépend de l'allure de ce dernier. Nous avons constaté parfois la présence de $S_2U\alpha$ ou de $S_2U\beta$ seuls, et parfois du mélange des deux. La cristallisation de la variété $S_2U\beta$, à partir d'un mélange fondu, permet de penser qu'il existe une zone de température où elle se forme directement. Effectivement, nous n'avons jamais isolé de $S_2U\alpha$ par sulfuration directe de l'oxyde entre 1300 et 1350°.

En définitive, nous avons pu mettre en évidence l'existence de deux variétés de sulfure S_2U : une variété $S_2U\alpha$ qui, en l'absence de germes cristallins, se produit entre 1200 et 1300° environ, et de façon constante au delà de 1350°; une variété $S_2U\beta$ stable jusqu'à 1350°, dont la production est facilitée par la présence de germes.

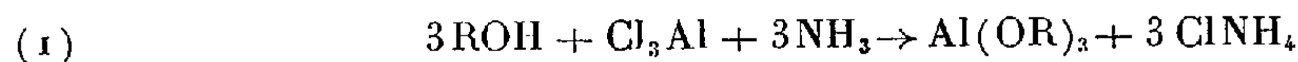
Le sulfure d'uranium de Colani était de la forme β; par contre, celui décrit par les auteurs américains serait vraisemblablement de la forme α.

Nous continuons l'étude de ces composés.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la préparation et quelques propriétés des alcoolates d'aluminium.* Note de M. **Stanislas Teichner**, transmise par M. Paul Pascal.

Les alcoolates d'aluminium ont été préparés le plus souvent soit en faisant réagir le métal sur l'alcool anhydre en présence de catalyseurs tels que l'iode (1) ou un sel de mercure (2), soit encore en procédant à la double décomposition entre un alcoolate d'aluminium et un alcool ou un éther-sel (3). Il est bien connu par ailleurs que l'action du chlorure d'aluminium anhydre sur les alcools conduit à des composés d'addition ou de substitution du type Cl_2Al-OR et $ClAl(OR)_2$ (4).

Dans le but de préparer des gels d'alumine en l'absence de phase aqueuse trop souvent responsable de modifications de la composition ainsi que de la structure et texture de ces gels, nous avons été amené à faire réagir l'ammoniac gazeux sur le chlorure d'aluminium anhydre en présence d'alcool. Nous avons ainsi obtenu des alcoolates du type $Al(OR)_3$, suivant l'équation



$$(1)\qquad 3\,ROH + Cl_3Al + 3\,NH_3 \rightarrow Al(OR)_3 + 3\,ClNH_4$$

45 g du chlorure sublimé sont dissous dans 750 cm³ d'alcool méthylique anhydre maintenu au voisinage de 0° C. Un courant de gaz ammoniac sec traverse lentement la solution, de façon à éviter un échauffement de plus de 5°. Cette opération qui entraîne la formation d'un précipité blanc floconneux, est poursuivie jusqu'à odeur ammoniacale persistante (un peu plus de trois molécules NH_3 par molécule Cl_3Al). Dans une autre préparation, une

(1) J. H. Gladstone et A. Tribe, *J. Chem. Soc.*, 1881, p. 3.
(2) Z. Tischtchenko, *J. Soc. Phys. Chim. Russe*, 31, 1899, p. 694 et 784.
(3) R. H. Baker, *J. Amer. Chem. Soc.*, 60, 1938, p. 2673.
(4) I. P. Tsukervanik, *J. Chim. Gén. U. R. S. S.*, 15, 1945, p. 635.

solution titrée d'ammoniac dans l'alcool méthylique est additionnée à la solution alcoolique de chlorure d'aluminium. Seules les trois premières molécules d'ammoniac produisent une élévation de la température, ce qui plaide en faveur de l'équation réactionnelle (1). Le chlorure d'ammonium est éliminé du précipité par extraction à l'alcool méthylique anhydre et le méthylate d'aluminium restant est débarrassé de l'alcool et de l'ammoniac par séjour dans le vide en présence d'anhydride phosphorique. C'est une poudre blanche, de faible densité apparente (0,1) qui ne fond ni ni se sublime. La calcination à 900° C la décompose en alumine anhydre (théorie : 42,5 %), trouvé : 42,9 %).

L'isopropylate d'aluminium a été préparé en ajoutant de l'alcool isopropylique en léger excès (40 cm³) à un mélange de benzène (400 cm³) et de chlorure d'aluminium (20 g) maintenu à 6° C. Le chlorure d'aluminium disparaît et une gelée se forme au sein du solvant. Le gaz ammoniac sec est envoyé d'abord à basse température puis à 80° C. Le précipité formé est constitué principalement par du chlorure d'ammonium, l'isopropylate d'aluminium étant soluble dans le benzène. Centrifugé, il est encore soumis à une extraction au benzène et toutes les liqueurs benzéniques sont distillées sous pression atmosphérique pour chasser le solvant, puis sous 8 mm : l'isopropylate distille alors à 125° C. C'est un liquide presque incolore qui se prend en masse au bout de quelques jours. Le point de fusion du solide est de 119° C, en accord avec la littérature. Pour l'analyse, l'alcoolate est hydrolysé en présence d'acide nitrique et calciné à 900° C (teneur théorique en Al_2O_3 : 25 % ; trouvé : 25,3 %).

Il ressort d'essais en cours que les alcools propylique, butylique, amylique, octylique, dodécylique et le cyclohexanol semblent également conduire dans les mêmes conditions à des alcoolates correspondants. Il apparaît nécessaire par contre de faire une réserve pour les alcools tertiaires tel que le triméthylcarbinol.

Une attention particulière a été portée au méthylate d'aluminium. En effet, ce composé est préparé en milieu non aqueux dans des conditions comparables à celles conduisant en phase aqueuse à des gels d'alumine. Comme ceux-ci, il présente une surface spécifique très élevée (470 m²/g). Par un simple traitement thermique, il conduit à de l'alumine anhydre, présentant une surface spécifique importante et amorphe aux rayons X ([5]), ce qui semble être dû à l'absence de la phase aqueuse lors de son élaboration. Voici les surfaces spécifiques et le taux de décomposition du méthylate en fonction des températures du dernier traitement thermique dans le vide, jusqu'à poids constant.

Température (°C).	Surface spécifique (m²/g).	Taux de décomposition (%).	Température (°C).	Surface spécifique (m²/g).	Taux de décomposition (%).
20......	470	0	200......	365	29
100......	370	17	250......	333	85
150......	371	25	300......	298	100

Jusqu'à 200° C dans le vide, la stabilité thermique du méthylate d'aluminium est relativement bonne. Mais, au delà, il subit une décomposition poussée qui,

([5]) Étude de structure cristalline aux rayons X effectuée par M. B. Imelik.

à 300° C, conduit à de l'alumine pure. La surface spécifique élevée de celle-ci est toutefois plus faible que celle du produit du départ. Un échantillon de méthylate d'aluminium porté rapidement à 300° C dans le vide jusqu'à décomposition totale, accuse une surface spécifique sensiblement égale à celle de l'échantillon obtenu au terme (16 jours) du traitement thermique précédent. A des températures n'excédant pas 300° C, les risques de frittage du produit paraissent donc encore faibles.

La décomposition thermique du méthylate d'aluminium à température modérée est donc un moyen commode de préparation d'alumines amorphes anhydres, dotées de propriétés superficielles intéressantes.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur une nouvelle variété d'hydrure d'uranium.* Note de MM. **Roger Caillat**, **Henri Coriou** et **Pierre Pério**, présentée par M. Albert Portevin.

Spedding (1), Newton (2) et Rundle (3) ont décrit la préparation, les propriétés et la structure de l'hydrure d'uranium. Il résulte en particulier de ces travaux que l'hydrure UH_3 se forme par action de l'hydrogène sur le métal massif ou divisé, et que sa structure est cubique, $a_0 = 6{,}63$ KX avec 8 atomes d'uranium par maille occupant les positions attribuées au tungstène dans sa structure β.

Nous avons constaté que ce corps se forme également par électrolyse en solution d'acide perchlorique ou en solution de soude; on utilise comme cathode une plaquette d'uranium polie, la température de l'électrolyte est voisine de 90°. L'hydrure est caractérisé par son spectre de rayons X. Il adhère en faible épaisseur à la plaquette formant la cathode. La croissance de dépôt a été suivie au microscope et aux rayons X jusqu'à la formation d'une couche d'hydrure de 2 mg/cm².

Si le bain est refroidi, et reste par exemple constamment au-dessous de 20°, la concentration de l'électrolyte pouvant atteindre la normalité, l'examen aux rayons X met en évidence la présence d'un nouveau composé qui pourrait être, soit une nouvelle combinaison de l'uranium et de l'hydrogène, soit une variété allotropique de l'hydrure UH_3 déjà connu.

Dans l'une et l'autre de ces hypothèses, la réaction à basse température de l'hydrogène gazeux sur l'uranium divisé, dont la vitesse est encore sen-

---

(1) F. H. Spedding, A. S. Newton, J. C. Warf, O. Johnson, R. W. Nottorff, I. B. Johns et A. H. Daane, *Uranium hybride. Préparation, composition and physical properties. Nucleonics*, 1, 1949, p. 4.

(2) A. S. Newton, J. C. Warf, F. H. Spedding, O. Johnson, I. B. Johns, R. W. Notterf, J. B. Ayres, R. W. Fisher et A. Kant, *Uranium hybride. Radiochemical and chemical Properties. Nucleonics*. 4, 1949, p. 17.

(3) *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 4172.

sible à — 80°, doit conduire également au nouveau composé. C'est ce que nous avons pu vérifier : 1 g environ d'uranium divisé est obtenu en décomposant sous vide à 350° de l'hydrure d'uranium préparé dans les conditions habituelles. Cet uranium est mis en contact avec de l'hydrogène pur obtenu par la décomposition d'un autre échantillon d'hydrure UH_3 utilisé comme générateur d'hydrogène. L'enceinte de réaction est maintenue à une température inférieure à — 40°. La pression d'hydrogène dans l'enceinte diminue lentement puis se stabilise après une cinquantaine d'heures.

Le produit ainsi obtenu est extrêmement pyrophorique et il doit être manipulé en tube scellé. Son spectre Debye-Scherrer est identique à celui du nouveau composé obtenu précédemment par électrolyse, mais il est toujours accompagné d'une plus faible quantité de l'hydrure UH_3 étudié par Rundle. Ce composé, chauffé entre 250 et 270° dans une enceinte où le vide est entretenu par une pompe Töpler se décompose rapidement. Le gaz recueilli est de l'hydrogène pur.

La mesure du volume d'hydrogène recueilli ne permet pas de déterminer exactement le rapport H/U correspondant à la composition du nouveau corps préparé. En effet, la préparation contient une quantité d'hydrure UH_3 qu'il n'est pas possible de fixer avec précision et de plus, elle retient de l'hydrogène adsorbé. Toutefois, les valeurs déterminées pour le rapport H/U sont comprises entre 2 et 4, ce qui suggère qu'il s'agit plutôt d'une seconde variété allotropique de l'hydrure UH_3 que d'une nouvelle combinaison de l'uranium et de l'hydrogène.

Par une élévation modérée de température, sous vide, le nouveau composé obtenu par l'un des deux procédés que nous venons de décrire, électrolyse ou hydrogénation à basse température, se transforme et donne l'hydrure décrit par Rundle. La transformation est rapide à 140°, mais elle n'a pas pu être décelée au-dessous de 110°.

Le réseau cubique du nouvel hydrure, de paramètre $a=4{,}153\pm0{,}002$ KX contient deux atomes d'uranium par maille et sa densité calculée est égale à 11,1. Nous proposons d'attribuer à cette forme de l'hydrure UH_3 le nom de variété α et à la forme décrite par Rundle, le nom de variété β.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur les triols aliphatiques présentant les fonctions alcool en positions relatives* 1,2 *et* 5. Note de MM. **Jean Colonge** et **Georges Clerc**, transmise par M. Marcel Delépine.

La condensation des α-cétols avec les alcools α-acétyléniques vrais conduit à des triols acétyléniques non isolables qui sont hydrogénés catalytiquement en triols saturés.

La réaction des composés acétyléniques vrais avec les composés carbonylés a donné lieu à plusieurs procédés de synthèse ; en particulier, ceux qui ont

inspiré le présent travail sont les suivants : condensation de l'acétylène avec les α-cétols pour obtenir les α-glycols acétyléniques vrais (1) et condensation de l'alcool propargylique avec les cétones pour préparer les γ-glycols acétyléniques (2).

Dans le but d'arriver aux triols des types (I) et (II), nous avons traité les *α-cétols* (III) par l'*alcool propargylique* et par le *méthyl*-3 *butyne*-1 *ol*-3, en présence de potasse caustique, catalyseur, ou plutôt réactif puisqu'on l'emploie en quantités stoechiométriques, préconisé pour des condensations entre cétones et hydrocarbures acétyléniques vrais (3).

(I) $(R, R')C(OH).C(OH)(R'').C{\equiv}C.CH_2OH$,

(II) $(R, R')C(OH).C(OH)(R'').C{\equiv}C.C(OH)(CH_3)_2$,

(III) $(R, R')C(OH).CO.R''$,

(IV) $(R, R')C(OH).C(OH)(R'').CH_2.CH_2.CH_2OH$,

(V) $(R, R')C(OH).C(OH)(R'').CH_2.CH_2.C(OH)(CH_3)_2$

On opère de la façon suivante : dans un poudrier on place 0,5 mole de cétol et 0,5 mole d'alcool acétylénique vrai, 500 cm³ d'éther anhydre et 33 g de potasse en pastilles à 85 % de HOK. Le poudrier est fixé sur un agitateur rotatif pendant une huitaine d'heures; après un repos de 12 h, on hydrolyse par un mélange de glace et d'acide chlorhydrique. La couche éthérée ne contient que du cétol et de l'alcool acétylénique non transformés. Le triol est entièrement dans la couche aqueuse. Celle-ci est neutralisée très exactement, puis l'eau est chassée complètement sous vide et le résidu, formé de chlorure de potassium et de triol, est extrait à l'alcool absolu. Par évaporation de l'acool, on obtient le triol brut.

Les *triols acétyléniques* ainsi préparés sont des composés très visqueux qui se décomposent par distillation, même sous vide poussé; aussi, les avons-nous transformés en triols saturés des types (IV) et (V) par hydrogénation en présence de nickel Raney.

Les *triols saturés* dont les fonctions alcool sont en positions relatives 1, 2 et 5 sont à peu près inconnus; ceux que nous avons obtenus sont des liquides sirupeux ou des solides cristallisés; parmi ceux qui ont cristallisé, leurs formules ne renferment qu'un seul atome de carbone asymétrique, tandis que tous ceux représentés par une formule ayant deux atomes de carbone asymétriques et qui, par conséquent, peuvent être des mélanges de deux diastéréoisomères racémiques, sont restés liquides.

L'analyse de ces composés trialcooliques est rendue difficile du fait de leur

---

(1) COLONGE et BERNARD, *Bull. Soc. Chim.*, 12, 1945, p. 347.

(2) GOUGE, *Ann. Chim.*, 6, 1951, p. 648.

(3) FAWORSKI, *J. Soc. Ph. Ch. Rus.*, 32, 1900, p. 852.

hygroscopicité; toutefois, après séchage sous vide et en présence d'anhydride phosphorique, on obtient des pourcentages corrects de carbone et d'hydrogène.

L'obtention de dérivés cristallisés est exceptionnelle; nous n'avons pu préparer que deux esters *p*-nitrobenzoïques, mais aucun phényluréthanne ni dérivé tritylé.

L'étude de l'action des agents déshydratants sur les triols saturés est actuellement en cours.

Le tableau suivant donne les constantes des triols saturés obtenus.

Triols.	Rdt %.	Formule brute.	É et F.	Calculé C% et H%.	Trouvé C% et H%.
Éthyl-2 pentanetriol-1.2.5 : $HOCH_2.C(OH)(C_2H_5).CH_2.CH_2.CH_2OH$	10	$C_7H_{16}O_3$	156-160°/3	–	–
Méthyl-3 hexanetriol-2.3.6 (*) : $CH_3.CHOH.C(OH)(CH_3).CH_2.CH_2.CH_2OH$....	24	$C_7H_{16}O_3$	164°/4	56,73-10,88	56,33-10,80
Diméthyl-2.3 hexanetriol-2.3.6 : $(CH_3)_2C(OH).C(OH)(CH_3).CH_2.CH_2.CH_2OH$..	43	$C_8H_{18}O_3$	133-140°/3 F 70°	59,23-11,18	59,26-11,16
Éthyl-3 hexanetriol-2.3.6 (**) : $CH_3.CHOH.C(OH)(C_2H_5).CH_2.CH_2.CH_2OH$...	48	$C_8H_{18}O_3$	158-160°/4	59,23-11,18	59,06-11,32
Diméthyl-3.6 heptanetriol-2.3.6 : $CH_3.CHOH.C(OH)(CH_3).CH_2.CH_2.C(OH)(CH_3)_2$.	9	$C_9H_{20}O_3$	170-175°/5	61,33-11,44	57,85-10,49
Éthyl-4 heptanetriol-3.4.7 : $C_2H_5.CHOH.C(OH)(C_2H_5).CH_2CH_2CH_2OH$ ...	35	$C_9H_{20}O_3$	145-147°/2	61,33-11,44	61,32-11,38
Tert. butyl-2 pentanetriol-1.2.5 : $HOCH_2.C(OH)(t.C_4H_9).CH_2CH_2CH_2OH$.......	8	$C_9H_{20}O_3$	152°/2	61,33-11,44	61,39-11,43
Triméthyl-2.3.6-heptanetriol-2.3.6 : $(CH_3)_2C(OH).C(OH)(CH_3).CH_2.CH_2C(OH)(CH_3)_2$.	13	$C_{10}H_{22}O_3$	120-125°/2 F 55-60°	63,12-11,65	62,83-11,57
Éthyl-3 méthyl-6 heptanetriol-2.3.6 : $CH_3.CHOH.C(OH)(C_2H_5).CH_2.CH_2.C(OH)(CH_3)_2$.	14	$C_{10}H_{22}O_3$	145-150°/2	63,12-11,65	62,35-11,51
(*) Diester *p*-nitrobenzoïque		$C_{21}H_{22}O_9N_2$	F 101°	N % 6,27	6,26
(**) Diester *p*-nitrobenzoïque		$C_{22}H_{24}O_9N_2$	F 161°	N % 6,08	6,09

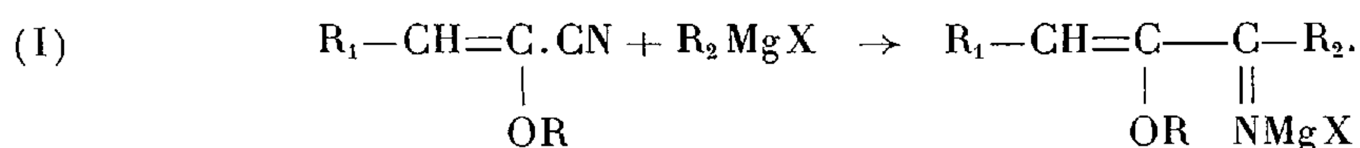
CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur une nouvelle méthode générale de préparation des dicétones α.* Note de Mlle **Thérèse Cuvigny** et M. **Henri Normant**, transmise par M. Marcel Delépine.

On décrit la préparation générale des dicétones α au moyen des nitriles α éthyléniques α alcoxylés préparés, eux-mêmes, à partir, soit des oxydes vinyliques, soit des aldéhydes.

Il existe d'excellentes méthodes de préparation des dicétones α dont les plus générales sont classiques et font appel à des corps possédant déjà une fonction

cétonique : isonitrosocétones [Bouveault et Locquin (1)], cétones α éthyléniques [Dufraisse et H. Moureu (2)].

Le présent procédé s'adresse aux nitriles α éthyléniques α alcoxylés (I) que l'on condense avec les organomagnésiens



Par hydrolyse ménagée ClH au demi vers 0°, on a pu isoler, dans certains cas, la cétone éthylénique alcoxylée (II)

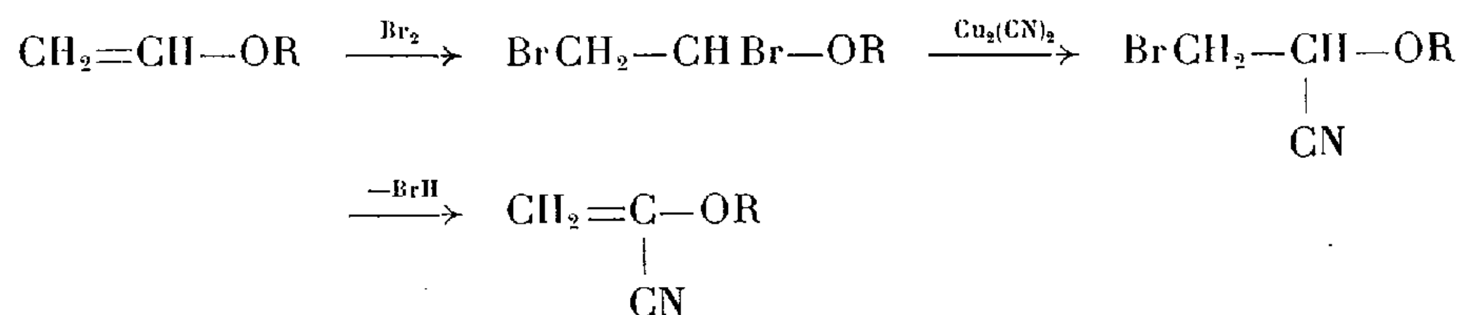


Si ce résultat n'est pas désiré, une hydrolyse plus énergique du produit brut de la condensation magnésienne conduit, d'emblée, à la dicétone α (III)



En ce qui concerne les nitriles (I) on peut les obtenir

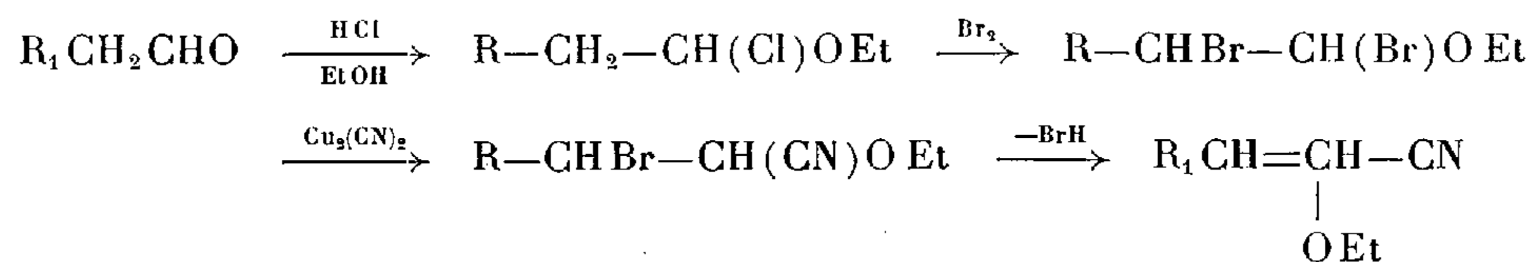
a. Si $R_1 = H$ à partir des *oxydes vinyliques*, produits aujourd'hui commerciaux, par la suite des réactions



$R = C_2H_5$: E_{13} 35° (Rdt à partir de l'oxyde vinylique 49 %);

$R = C_4H_9$: E_{11} 58° (Rdt final 67 %).

b. Si R_1 représente un radical alcoylé quelconque, à partir des *aldéhydes* $R_1.CH_2.CHO$ selon une technique voisine



(1) *Bull. Soc. Chim.*, 31, 1904, p. 1169.
(2) *Bull. Soc. Chim.*, 41, 1927, p. 1370.

Dans les deux cas, on chauffe avec $Cu_2(CN)_2$, les produits bromés pendant 4-5 heures en présence d'éther sec; l'enlèvement de BrH se fait, dans de bonnes conditions, en utilisant la diéthylamine diluée dans un égal volume d'éther.

Le rendement final en nitrile éthylénique à partir de l'aldéhyde est d'environ 70-75 %.

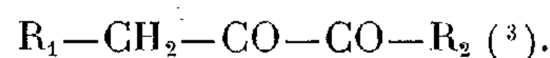
Voici les constantes de quelques cétones α-alcoxylées (II) intermédiaires



$R_1—CH=C(OR)—CO—R_2$.

R_1.	R_2.	R.	E_p.	D_t.	N_t.
H	C_2H_5	C_2H_5	54/15	0,933/21	1,4318/21
H	C_2H_5	C_4H_9	79-80/12	0,908/18	1,4389/18
H	C_4H_9	C_4H_9	105/12	0,893/18	1,4425/18

Les dicétones α suivantes ont été préparées :



$R_1—CH_2—CO—CO—R_2$ (3).

N°.	R_1.	R_2.	E_p.	N_t.	D_t.
1.........	H	C_2H_5	109/760	1,4068/18	0,970/18
*2.........	H	C_4H_9	46/13	1,4150/18	0,919/18
3.........	H	C_6H_5	100/13	1,5332/21	1,099/21
4.........	C_2H_5	C_2H_5	47/15	1,4186/20	0,928/20
*5.........	C_2H_5	C_4H_9	75°,5/15	1,4229/24	0,899/24
*6.........	C_2H_5	C_6H_5	130-5/15	–	–
*7.........	C_5H_{11}	C_2H_5	97-8/16	1,4342/19	0,908/19
*8.........	C_5H_{11}	C_4H_9	121/16	1,4339/22	0,894/22
*9.........	C_5H_{11}	C_6H_5	125-8/0,4	–	–

Ces dicétones ont été caractérisées, en outre, par quelques dérivés fonctionnels : dioximes, 2-4 dinitrophénylosazones (D. N. P. O.).

N°.	Dioxime F.	D. N. P. O. F.	N %. calculé.	N %. trouvé.
1.................	174	–	–	–
2.................	–	226-227	22,95	23,0
5.................	172	–	15,05	15,0
6.................	219-220	–	–	–
7.................	–	179-180	21,13	21,13
8.................	–	181-182	20,08	19,56
9.................	–	213	19,37	19,71

(3) Les cétones non décrites dans la littérature sont marquées d'un astérisque.

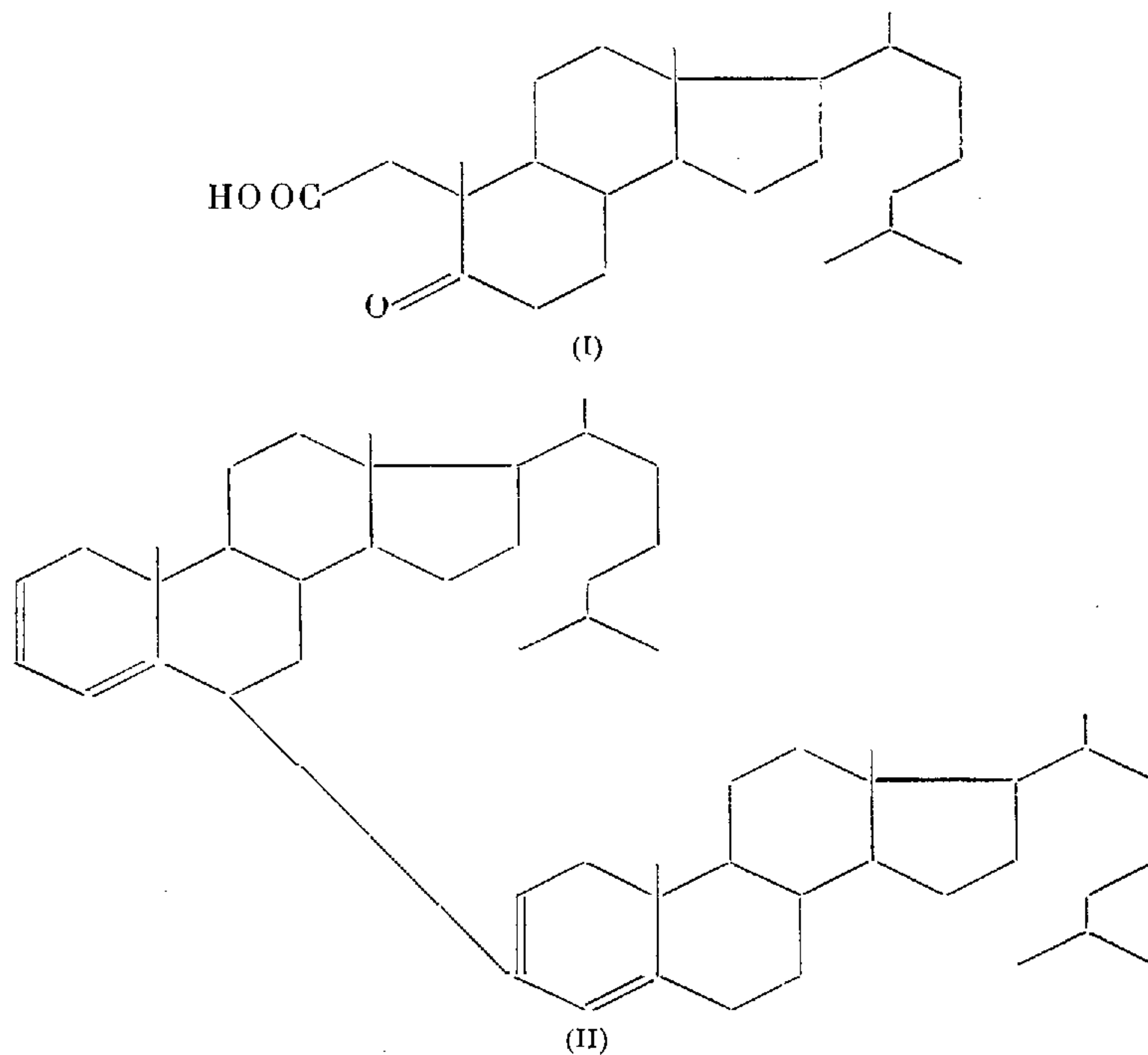
CHIMIE ORGANIQUE. — « *Sur la structure de l'α-cholestérylène* ».
Note de M. **Jean Chopin**, transmise par M. Marcel Delépine.

Nous avons eu récemment connaissance d'une publication de J. L. Owadès et A. Sobel ([1]) consacrée à l'étude de l'α-cholestérylène, obtenu dès 1848 par Zwenger ([2]) par action de l'acide sulfurique à 80 % sur le cholestérol, et par eux-mêmes par décomposition thermique d'un sulfate mixte de cholestéryle et d'aluminium ([3]).

Les résultats de J. L. Owadès et A. Sobel sont les suivants :

L'α-cholestérylène est un hydrocarbure de formule $C_{54}H_{86}$, de point de fusion F 300°, de pouvoir rotatoire $(\alpha)_D = -26°$ et dont le spectre ultra-violet (solvant non spécifié) présente un maximum d'absorption à 275 mμ. La titration perbenzoïque indique la présence de quatre doubles liaisons. La bromuration dans CCl_4 donne un tétrabromure $C_{54}H_{86}Br_4$, F 130-132°. Par reflux dans le xylène, l'anhydride maléique donne un produit d'addition simple $C_{58}H_{88}O_3$ et d'addition double $C_{62}H_{90}O_6$ F 268-273°. L'ozonolyse conduit à un céto-acide $C_{25}H_{42}O_3$, auquel est attribuée la formule (I).

Sur la base de ces résultats, Owadès et Sobel ont proposé pour l'α-cholestérylène la formule du 3'.6-bicholestadiène-2.4 (II).

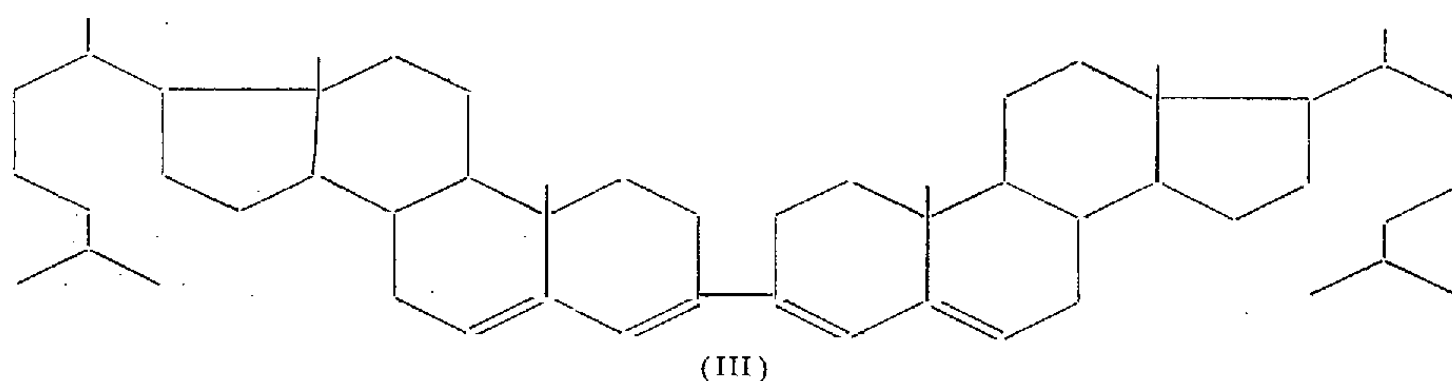


(I)

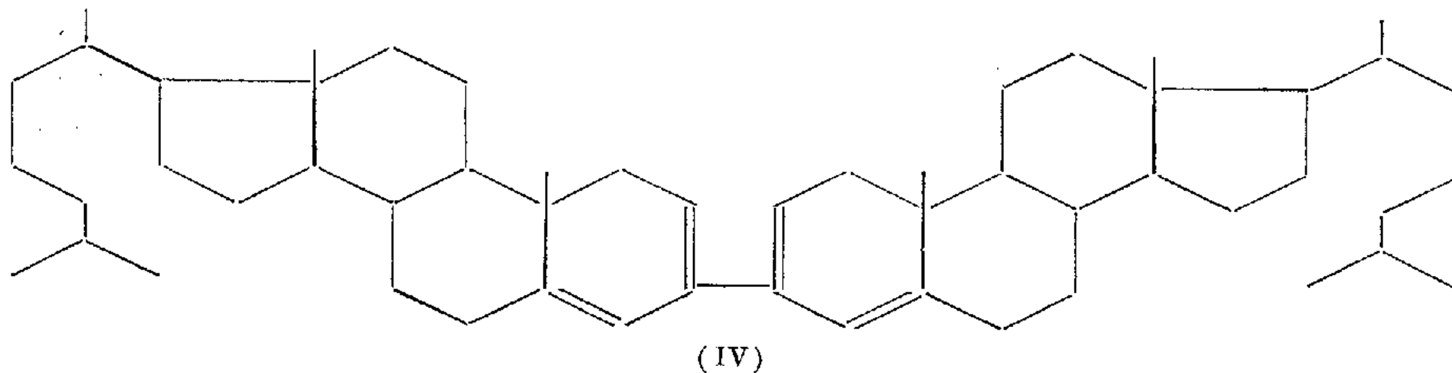
(II)

([1]) *J. Amer. Chem. Soc.*, **73**, 1951, p. 4223.
([2]) *Ann.*, **66**, 1848, p. 5.
([3]) A. Sobel, P. Owadès et J. L. Owadès, *J. Amer. Chem. Soc.*, **71**, 1949, p. 1487.

Or, en collaboration avec R. Dulou et Y. Raoul, nous avions publié dès 1951 ([4]) l'isolement dans la réaction de Salkowski du cholestérol de deux hydrocarbures de formule $C_{54}H_{86}$. L'un (corps 312) fut identifié au 3-3'-bi-cholestadiène-3.5 (III) déjà obtenu par Windaus ([5]) et par Butenandt et Poschmann ([6]) par déshydratation du pinacol de la Δ-4-cholesténone-3. L'autre (corps 280) présentait un spectre ultraviolet avec maximum d'absorption à 280 mμ (dans $CHCl_3$), un pouvoir rotatoire $(\alpha)^{17°}_{578\,m\mu} = -41°$ et fondait à 395° en capillaire scellé. La titration perbenzoïque mettait en évidence 4 doubles liaisons. Nous avions alors proposé pour ce corps la structure (IV).



(III)



(IV)

A l'appui de cette hypothèse, nous avons récemment publié ([7]) les résultats de l'hydrogénation catalytique des corps 280 et 312 qui conduit aux mêmes hydrocarbures saturés $C_{54}H_{94}$.

Frappé par la similitude des propriétés de l'α-cholestérylène et de notre corps 280, nous avons effectué sur ce dernier la bromuration et l'addition maléique dans les même conditions et nous avons obtenu des substances identiques à celles décrites par Owadès et Sobel. Nous pouvons conclure que notre corps 280 et l'α-cholestérylène sont identiques et possèdent tous deux la formule (IV) et non la formule (II) proposée par Owadès et Sobel. En effet, les résultats de l'hydrogénation comparée des corps 280 et 312 établissent la position 3-3' de la liaison entre les noyaux stéroliques. D'autre part, les résultats de l'ozonolyse obtenus par Owadès et Sobel correspondent à la position 2,4 des doubles liaisons.

Contrairement à ce que pensaient ces auteurs, la formule (IV) n'est pas en

---

([4]) *Bull. Soc. Chim.*, **18** (5), 1951, p. 616.

([5]) *Ber.*, 39, 1906, p. 518.

([6]) *Ber.*, 73, 1940, p. 893.

([7]) J. Chopin, R. Dulou et Y. Raoul, *Comptes rendus*, **237**, 1953, p. 188.

désaccord avec les spectres U. V. de l'α-cholestérylène. En effet, la conjugaison *croisée* entre les deux systèmes de doubles liaisons 2,4 ne doit pas déplacer de façon importante le maximum d'absorption par rapport à celui du cholestadiène-2,4, situé à 275 mμ (dans l'alcool), comme l'a montré Fieser ([8]) sur d'autres exemples.

L'α-cholestérylène a donc la structure du 3,3'-bicholestadiène-2,4.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Application de la spectrographie infrarouge à la détermination de la position des substituants des phénols alcoylés.* Note (*) de MM. **Pierre Montigny** et **Georges Bichet**, présentée par M. Charles Dufraisse.

L'étude des spectres I. R. des *p*-alcoylphénols et des trialcoyl-2-4-6 phénols permet de préciser sans ambiguïté leur structure, conformément à la règle empirique de Young et al. Cette règle n'est plus utilisable, sous sa forme initiale, pour déterminer la structure des dialcoyl-2-4-phénols.

Young et al. ont récemment montré ([1]) que l'étude des spectres I. R. des dérivés benzéniques substitués permettait généralement de préciser la position de leurs substituants quels qu'ils soient. Ces auteurs ont en effet révélé l'existence d'un groupe de bandes situées dans la région de 5 à 6 μ, dont l'allure serait caractéristique du nombre et de la position des substituants du noyau et ne dépendrait pas de leur nature (*fig.* I*a* et II*a*). Ces conclusions ont déjà reçu un début de confirmation ([2]).

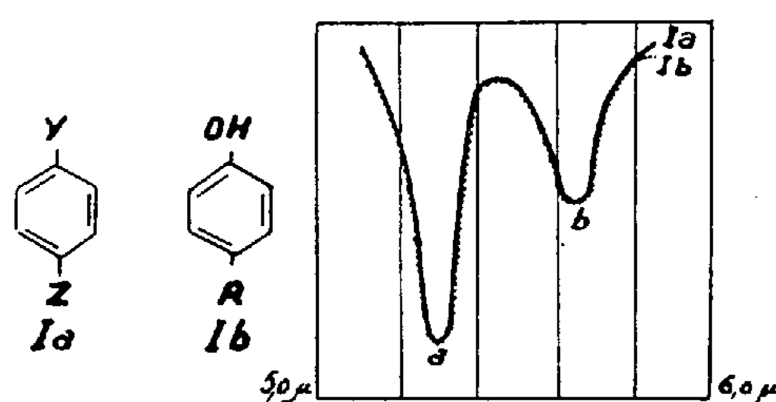


Fig. 1.

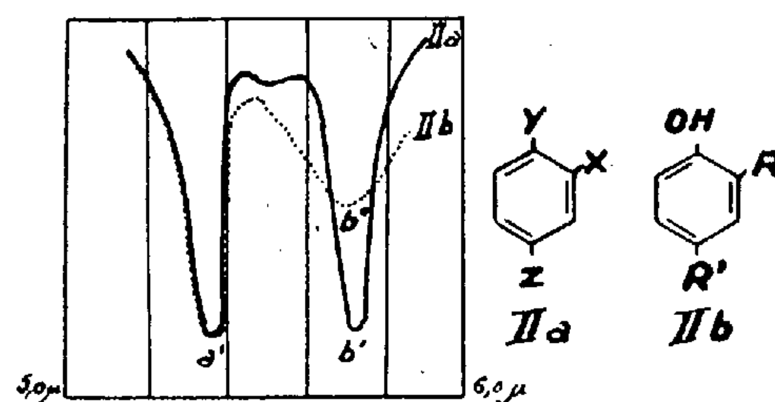


Fig. 2.

Nous avons songé à utiliser ces résultats pour la détermination de la structure de divers alcoylphénols : méthyl-2 et méthyl-4 phénol; *t*-butyl, hexyl,

([8]) *Natural Products Related to Phenanthrene* 3d Ed., Reinhold Pub. Corp. New-York, 1949, p. 187.

(*) Séance du 5 octobre 1953.

([1]) C. W. Young, R. B. Du Vall et N. Wright, *Anal. Chem.*, **23**, 1951, p. 709.

([2]) Murry et Thornton, *Anal. Chem.*, **24**, 1952, p. 318; Clark, Gordon, Young et Hunter, *J. Am. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 3798; Park, Brown et Lacher, *J. Am. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 709.

heptyl, octyl, nonyl, décyl et dodécyl-4 phénol; méthyl-2 nonyl-4 et nonyl-2 méthyl-4 phénol; di-hexyl, di-heptyl, di-octyl, di-nonyl, di-décyl, di-dodécyl-2-4 phénol; méthyl-2 di-nonyl-4-6 et méthyl-4 di-nonyl-2-6 phénol. Aucun de ces produits ne semble avoir déjà donné lieu à une telle étude; en outre, Young et al. n'ont signalé aucune exception à leur règle dans ces trois séries (1-4, 1-2-4, 1-2-4-6). Les deux premiers exceptés, ces alcoylphénols ont été obtenus par action des polymères de l'isobutène et du propène, sur le phénol ou les crésols, en présence de BF_3. La position des substituants a été vérifiée par bromuration dans CCl_4. On sait en effet que, dans des conditions opératoires définies ([3]), chaque hydrogène situé en ortho ou para de l'hydroxyle est remplaçable quantitativement par un atome de brome ([3])([4]) ou d'iode ([5])([6]) avec formation du dérivé halogéné correspondant. Ainsi le phénol et le *m*-crésol fixent trois Br, les mono-*o*- et *p*-alcoylphénols en fixent deux et les di-*o*-*p*-alcoylphénols en fixent un.

1. *Cas des mono-p-alcoylphénols.* — Les composés que nous avons étudiés suivent la règle précitée (*fig.* I*b* : R=CH_3, C_4H_9, C_6H_{13}, C_7H_{15}, C_8H_{17}, C_9H_{19}, $C_{10}H_{21}$, $C_{12}H_{25}$). Leurs spectres sont du type indiqué par Young pour les benzènes *p*-disubstitués; on y remarque une position invariable des bandes *a* (5,31 $\mu \pm$ 0,01) et *b* (5,67 $\mu \pm$ 0,01), et une valeur à peu près constante, voisine de 0,4, pour le rapport des densités optiques correspondant à ces bandes. De plus, cette fixité de la longueur d'onde des bandes *a* et *b* ne semble pas être affectée par la nature des alcoyles ou la dilution dans un solvant non polaire.

2. *Cas des di-o-p-alcoylphénols.* — Contrairement aux monoalcoylphénols, les dialcoylphénols que nous avons examinés (*fig.* II*b* : R=R'=CH_3, C_6H_{13}, C_8H_{17}, C_9H_{19}, $C_{10}H_{21}$, $C_{12}H_{25}$ et R=CH_3, R'=C_9H_{19}/R=C_9H_{19}, R'=CH_3) ne suivent plus la règle formulée par Young, sauf peut-être le xylénol-1.2.4. Leurs spectres, dans la région des 5 à 6 μ, ne sont plus du type indiqué pour les benzènes trisubstitués en 1.2.4-(trichloro et tribromo-1.2.4 benzène, dibromo-2.5 toluène par exemple, *fig.* II*a*).

Les spectres des di-*o*-*p*-alcoylphénols ont, au contraire, l'allure représentée sur la courbe II *b*. Ici, la bande *a'* (5,35 $\mu \pm$ 0,02) reste nette et la longueur d'onde correspondante semble peu influencée par la nature des alcoyles ou la dilution dans un solvant non polaire. Par contre, la bande *b'* est remplacée par une bande *b''* plus petite et élargie, dont la longueur d'onde, voisine de 5,70 μ, semble très influencée par la nature des substituants, par leur position respective par rapport à l'hydroxyle et par la dilution dans les solvants. L'analogie

---

([3]) A. Parant (*Thèse*, 1947).
([4]) Koppeschaar, *Z. Anal. Chem.*, 15, 1876, p. 234.
([5]) Messinger et Vortmann, B., 23, 1890, p. 2753.
([6]) Vavon et Zaharia, *O. N. C. L.*, 3, 1928, p. 541.

entre les courbes I *b* et II *b* pourrait faire attribuer, à tort, une structure de mono-*p*-alcoylphénol à ces di-*o*-*p*-alcoylphénols. Cette constatation a son intérêt car, au cours de l'alcoylation d'un phénol par une oléfine, une dimérisation de celle-ci n'est pas à exclure; l'interprétation du spectre I. R. pourrait faire croire que l'on a obtenu un dérivé mono-*p*-alcoylé dont l'unique alcoyle a un poids moléculaire double de celui de chacun des deux alcoyles du dérivé disubstitué *o*-*p* attendu.

Nous pensons que cette exception à la règle de Young pourrait être due à la présence d'un atome d'oxygène dans l'édifice moléculaire et non à la liaison H—O ou à des interactions dues à l'hydrogène du groupe hydroxyle. En effet, les éthers méthyliques des mono-*p*-octyl et *p*-nonylphénols ont bien, comme les *p*-alcoylphénols correspondants, un spectre du type I *b*. De même, les éthers méthyliques du dinonyl-2.4, du méthyl-2 nonyl-4 et du nonyl-2 méthyl-4 phénol possèdent, comme les dialcoylphénols correspondants, un spectre du type II *b* et non II *a*.

3. *Cas des trialcoyl-2.4.6 phénols.* — Nous avons préparé le dinonyl-2.6 méthyl-4 et le dinonyl-2.4 méthyl-6 phénol par alcoylation, au moyen des trimères du propène, des dialcoylphénols correspondants (nonyl-2 méthyl-4 et nonyl-4 méthyl-6 phénol). L'étude de leurs spectres a montré que ces corps suivent très bien la règle de Young.

En résumé, la règle de Young et al. peut s'appliquer sans restriction aux mono-*p*-alcoylphénols, à leurs éthers et aux trialcoyl-2.4.6 phénols; par contre, elle n'est plus applicable, sous sa forme primitive, aux dialcoyl-1.2.4 phénols et à leurs éthers.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Diphényl-9.10 benzo [6.7] quinazoline et quelques dérivés.* Note (*) de M. **Maurice Legrand**, présentée par M. Charles Dufraisse.

Préparation de l'acide diphényl-1.4 amino-2 naphtoïque-3, I, à partir de l'anhydride diphényl-3.6 benzo-4.5 phtalique, II, par l'intermédiaire d'une N-hydroxyphtalimide, III. Synthèse de la diphényl-9.10 benzo [6.7] quinazoline, IX, et de dérivés hydroxylés en 4, VI, et en 2.4, X, chlorés en 4, VII, et en 2.4, XI et méthoxylés en 4, VIII, et en 2.4, XII. Obtention des photooxydes des produits VIII, IX, et XII.

L'étude photochimique des benzoquinazolines linéaires, que nous avons effectuée antérieurement (1), a montré que ces hétérocycles diazotés ne présentaient aucune aptitude à la photooxydation dans les conditions habituelles. Nous avons voulu voir, alors, si la substitution de deux hydrogènes en méso par des phényles n'avait pas, dans cette série, une action favorisante sur la

(*) Séance du 5 octobre 1953.

(1) A. Etienne et M. Legrand, *Comptes rendus*, 232, 1950, p. 1223.

formation des photooxydes. Cette étude nous a conduit à envisager la synthèse de dérivés benzo [6.7] quinazoliniques diphénylés en 9.10, corps non décrits jusqu'à présent. Parmi les différentes voies possibles permettant d'atteindre ces composés, la plus simple, semble-t-il, consistait à former l'enchaînement mésodiphénylbenzoquinazolinique par condensation d'un amide sur l'acide diphényl-1.4 amino-2 naphtoïque-3, I. Nous avons pu obtenir cet acide à partir d'anhydride diphényl-3.6 benzo-4.5 phtalique, II, corps bien connu ([2]) en appliquant une méthode décrite par Weizman, Bergmann et Haskelberg dans la série benzologue inférieure ([3]). La réaction se fait en deux étapes; la première consiste à traiter l'anhydride précédemment nommé par une solution alcoolique d'hydroxylamine : il se forme le N-hydroxydiphényl-3.6 benzo-4.5 phtalimide, III, corps beige, $C_{24}H_{15}O_3N$, F_{inst} 280°. Ce produit a été caractérisé par son dérivé O-acétylé, IV, corps incolore, $C_{26}H_{17}O_4N$, F_{inst} 255°. La seconde étape consiste à traiter le produit III par un alcali assez dilué; on effectue ainsi la transposition d'un des carbonyles et on obtient l'acide cherché, I, produit jaune vert, $C_{24}H_{17}O_2N$, F_{inst} 210°. Accessoirement, à partir de ce corps, par traitement à l'acide phosphorique 100 %, nous avons préparé l'amino-1 phényl-2 benzo-3.4 fluorénone, V, produit violet, $C_{23}H_{13}ON$, F_{inst} 143-144°.

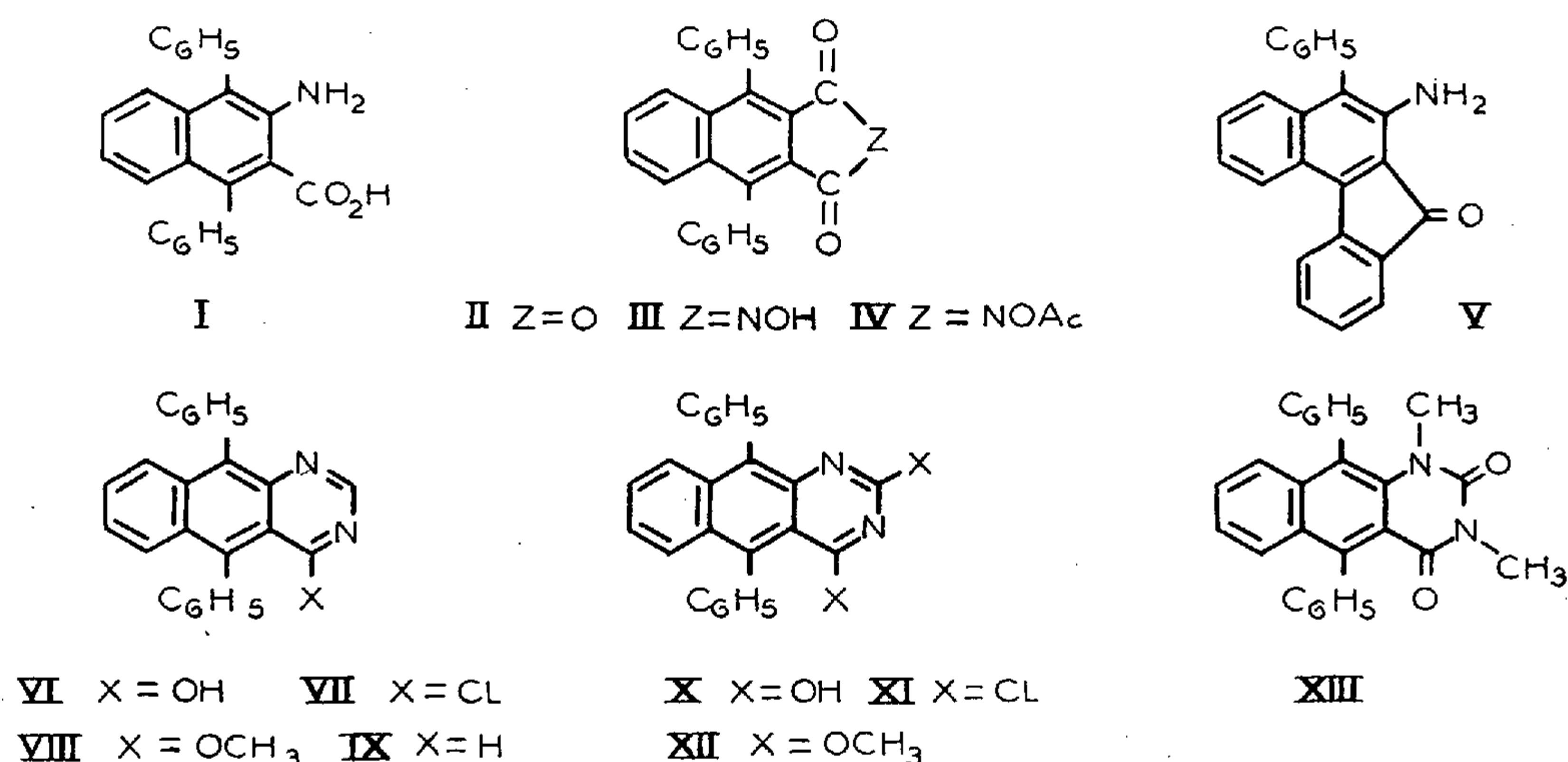
Pour former l'enchaînement diphényl-9.10 benzo [6.7] quinazolinique, nous avons condensé le formamide ou l'urée sur l'acide diphénylamino-naphtoïque I, suivant la technique décrite par Niemetowski ([4]). Avec le formamide, nous avons obtenu l'hydroxy-4 diphényl-9.10 benzo [6.7] quinazoline, VI, corps incolore, $C_{24}H_{16}ON_2$, F_{inst} 310°, et avec l'urée, il s'est formé la dihydroxy-2.4 diphényl-9.10 benzo [6.7] quinazoline, X, $C_{24}H_{16}O_2N_2$, F_{inst} 310°.

Cette dernière, étant suffisamment soluble dans les alcalis aqueux, a pu être méthylée aux azotes par du sulfate de méthyle ce qui nous a conduit à la di-N(1.3) méthyl di-céto-2.4 tétrahydro-1.2.3.4 diphényl-9.10 benzo [6.7] quinazoline, XIII, $C_{26}H_{20}O_2N_2$, F_{inst} 271°.

L'action du pentachlorure de phosphore sur une suspension de ces dérivés hydroxylés VI et X dans du chlorobenzène conduit aux corps chlorés correspondants, la chloro-4 diphényl-9.10 benzo [6'7] quinazoline, VII, corps jaune vert, $C_{24}H_{15}N_2Cl$, F_{inst} 212° et la dichloro-2.4 diphényl-9.10 benzo [6.7] quinazoline, XI, jaune orange, $C_{24}H_{14}N_2Cl_2$, F_{inst} 256°. Ces composés sont très sensibles aux réactions d'hydrolyse et de double décomposition. Ainsi, par traitement de leur solution benzénique par du méthylate de sodium sec, il se forme respectivement, la méthoxy-4 diphényl-9.10 benzo [6.7], quinazoline VIII, $C_{25}H_{18}ON_2$,

([2]) E. Bergmann, *J. Chem. Soc.*, 1938, p. 47-50.
([3]) *J. Chem. Soc.*, 1939, p. 391.
([4]) *J. prakt. Chem.* (2), 51, 1895, p. 566.

F_{inst} 166° et la diméthoxy-2.4 diphényl-9.10 benzo [6.7] quinazoline XII, $C_{26}H_{20}O_2N_2$ F_{inst} 235°. En revanche, il est difficile de remplacer les chlores des produits VIII et XI par un hydrogène. Les méthodes catalytiques ne donnent aucun résultat; seul l'action de l'hydrure double de lithium et d'aluminium, essayée sur la chloro-4 diphénylbenzoquinazoline a permis d'atteindre ce but. Ce réducteur étant très actif, il n'est pas possible de s'arrêter à la simple élimination du chlore, le noyau lui-même est partiellement hydrogéné. Cependant, par traitement de l'hydrure ainsi obtenu, au moyen d'une solution alcaline de ferricyanure de potassium, on peut atteindre la diphényl-9.10 benzo [6.7] quinazoline, IX, corps jaune, $C_{24}H_{16}N_2$, F_{inst} 260°.



Les propriétés chimiques et physiques des diphénylbenzoquinazolines, décrites ici, ne sont pas essentiellement différentes de celles des composés non diphénylés; par contre, la présence des phényles modifie complètement le comportement photochimique des benzoquinazolines ayant la structure acénique. Ainsi, la diphényl-9.10 benzo [6.7] quinazoline, IX, et les dérivés méthoxylés en 4 et en 2-4 correspondants, VIII, XII, exposés à la lumière solaire en solution au 1/1 000e dans le sulfure de carbone se photooxydent très facilement et avec de bons rendements en donnant les photooxydes suivants : $C_{24}H_{16}O_2N_2$, F_{inst} 200°, $C_{25}H_{18}O_3N_2$, F_{inst} 170°, $C_{26}H_{20}O_4N_2$, F_{inst} 180°. Signalons que les dérivés chlorés en 4 et en 2-4 n'ont pas été essayés en raison de leur grande instabilité. La décomposition thermique permet de récupérer 70 % de l'oxygène fixé, avec le photooxyde du dérivé non substitué, et respectivement 92 % et 80 % avec les produits mono et diméthoxylés.

On voit donc que les phényles en méso ont une influence favorisante considérable sur la photooxydation des benzoquinazolines puisqu'ils transforment des molécules inaptes à la fixation labile de l'oxygène moléculaire,

dans les conditions habituelles en des dérivés qui ont des propriétés photochimiques presque identiques à celles du diphénylanthracène.

CRISTALLOGRAPHIE. — *Structure des cristaux d'aldéhyde salicylique.* Note de Mme **Pauline Bourre-Maladière**, transmise par M. Charles Mauguin.

La température de fusion de l'aldéhyde salicylique $C_7H_6O_2$, est voisine de -8°C. La technique employée pour la préparation et la manipulation des cristaux uniques est celle de L. Bouttier (1) reprise et modifiée par V. Luzzati (2). Tous les cristaux obtenus, aiguilles orientées suivant l'axe cristallographique $\vec{C}$ étaient maclés.

Nous avons enregistré à la chambre de Weissenberg, les clichés de l'équateur $hk0$, des six strates correspondantes et de l'équateur $h0l$.

L'aldéhyde salicylique cristallise dans le système monoclinique. Le groupe de symétrie est $P2_1/C(C_{2h}^5)$. La maille élémentaire qui contient 4 mol est définie par les paramètres :

$$a = 6{,}33\ \text{Å},\quad b = 13{,}90\ \text{Å},\quad c = 7{,}08\ \text{Å},\quad \beta = 102^\circ 56'.$$

La structure a été résolue sur la projection XY par l'interprétation de la fonction de Patterson.

Les taches de diffraction $hk2$ et $-(h+1)k2$, $hk4$ et $-(h+2)k4$ ont respectivement même intensité. Ceci indique que la molécule est plane et contenue dans un plan $z = x/4 + n/8$. L'accord entre facteurs de structure calculés et observés impose $n = 2$.

Les coordonnées définitives ont été mesurées sur la projection partielle ($z_2 = 0{,}650c$, $z_1 = 0{,}250c$) de la densité électronique calculée au moyen des séries de Fourier.

Le tableau suivant donne les coordonnées atomiques

	C_1.	C_2.	C_3.	C_4.	C_5.	C_6.	C_7.	O_1.	O_2.
$\frac{x}{a}$	0,900	0,953	0,783	0,566	0,524	0,683	0,633	0,080	0,770
$\frac{y}{b}$	0,233	0,330	0,397	0,369	0,272	0,200	0,104	0,173	0,038
$\frac{z}{c}$	0,475	0,488	0,446	0,391	0,381	0,421	0,408	0,520	0,442

Les trois projections de la maille élémentaire avec les positions des atomes et des éléments de symétrie sont représentées sur la figure.

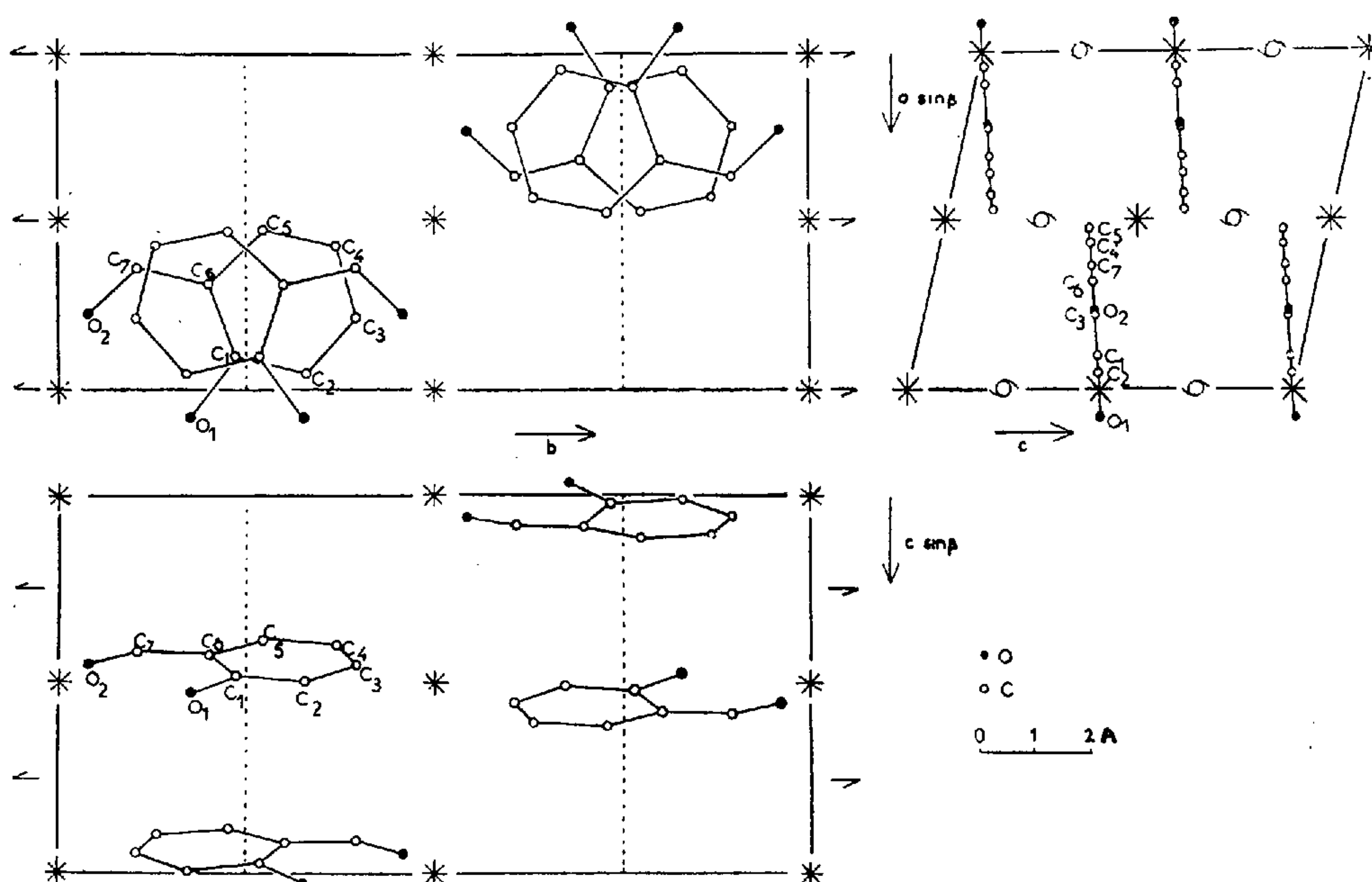
---

(1) *Comptes rendus*, **228**, 1949, p. 1419.
(2) *Acta Crystallographica*, **6**, 1953, p. 152.

Les longueurs des liaisons C — C dans le noyau benzénique ont les valeurs suivantes (en Å) :

$$C_1 - C_2 = 1,39, \quad C_2 - C_3 = 1,40, \quad C_3 - C_4 = 1,39,$$
$$C_4 - C_5 = 1,37, \quad C_5 - C_6 = 1,40, \quad C_1 - C_6 = 1,42.$$

La liaison C—C de l'anneau benzénique vaut donc en moyenne 1,39 ± 0,03 Å. La longueur de la liaison C—C reliant le noyau benzénique au groupe aldéhyde est 1,37 Å, ce qui est assez remarquable.



Les liaisons carbone-oxygène ont les valeurs suivantes : $C_1 - O_1 = 1,39$ Å et $C_7 - O_2 = 1,25$ Å. Il existe une liaison hydrogène intramoléculaire dont la longueur est 2,68 Å.

GÉOLOGIE. — *Sur les rapports entre les formations marines et continentales quaternaires.* Note (*) de M. **Georges Choubert**, présentée par M. Paul Fallot.

Dans l'hypothèse de travail admise jusqu'à présent pour établir le parallélisme entre les formations marines et continentales quaternaires, les phases de comblement fluviatile correspondaient aux transgressions marines et les phases de creusement aux régressions. Au Maroc ceci obligeait, entre autres, à paralléliser le cycle sédimentaire des limons rouges superficiels et des basses

(*) Séance du 5 octobre 1953.

Cycles marins (Terrasses eustatiques).	Noms usuels d'étages.	Cycles continentaux. (Terrasses climatiques).
1. Maximum marin + 70-90...	Sicilien	Érosion post–villafranchienne
Régression : plages, dunes consolidées, grès marins..	1er Pluvial (Gunz)	Terrasses les plus élevées : > 70 m (1)
2. Maximum marin + 55-60	Sicilien II ou Milazzien	Creusement (1er Interpluvial)
Régression : plages, dunes consolidées. (*Clacto-Abbevillien, Pebble-culture*)...	2e Pluvial (Mindel)	Hautes terrasses conglomératiques : 40-60 m. Limons anciens. (*Abbevillien, Pebble-culture*) (2)
3. Double maximum { + 30... + 20...	Tyrrhénien I (*a* et *b*)	Creusement (Avant-dernier interpluvial)
Double régres. : plages, dunes consolidées, encroûtements, joints roses (*Acheuléen*)...	3e ou avant-dernier Pluvial (Riss)	Terrasses moyennes encroûtées : 25-30 m (*Acheuléen*) (3)
4. Maximum marin + 5-10....	Grimaldien =Ouljien =Tyrrhénien II	Creusement (dernier interpluvial)
Régression : plages, dernières dunes consolidées, dernières croûtes, joints rouges (*Industries moustéroïdes*).	Dernier Pluvial (IV) =Würm	Basses terrasses limoneuses : 5-10 et 2-5 m. Limons rouges superficiels (*Atérien*, « *Moustérien décadent* ») (4)
5. Maximum marin + 2 m. (*Néolithique*)...........	Flandrien (Post-Würm)	Creusement moderne (*Ibéro-maurusien, Néolithique*).

terrasses limoneuses des oueds avec un maximum marin. Le maximum flandrien étant trop récent (Néolithique), les limons rouges devenaient logiquement grimaldiens (= Tyrrhénien II = Ouljien) (1).

Les travaux de M. Gigout (2) ont démontré que les basses terrasses limoneuses (+ 10 et + 5 m) de l'Oum er Rebia étaient plus récentes que l'Ouljien et plus anciennes que le Flandrien. En outre les travaux de J. Dresch et R. Raynal (3) ont montré que dans les zones montagneuses les limons rouges superficiels passent latéralement à des formations périglaciaires. Enfin les industries des limons rouges et des terrasses limoneuses sont celles des

(1) *Comptes rendus*, **227**, 1948, p. 558 et 639.

(2) Études géologiques sur la Meseta marocaine occidentale (Thèse). *Notes et Mém. Serv. Géol. Maroc*, n° 86, 1951, p. 144-203.

(3) Notes sur les formes glaciaires et périglaciaires dans le Moyen Atlas, le bassin de la Moulouya et le Haut Atlas Oriental. *Notes et Mém. Serv. Géol. Maroc*, n° **117**, 1953, Notes VII, *sous presse*.

remplissages des grottes ([4]) : ce sont d'abord les différents termes de l'Atérien, puis une industrie atypique de facture moustéro-atérienne sans objets pédonculés (« Moustérien décadent » de A. Ruhlmann).

Cet ensemble d'arguments rend indubitable l'âge würmien des limons rouges, déjà annoncé par C. Arambourg ([5]) : les basses terrasses limoneuses sont donc contemporaines de la régression würmienne. *Par voie de conséquence toutes les autres terrasses fluviales doivent être parallélisées avec des régressions* et non plus avec des transgressions.

Dans cette hypothèse le comblement des oueds aurait lieu pendant les pluviaux et s'expliquerait par l'importance de la « charge » transportée. Par contre le creusement s'exercerait pendant les interpluviaux. Toutes les terrasses fluviatiles seraient de ce fait des *formations cycliques climatiques*. Seules les terrasses marines (plages soulevées) seraient des *formations eustatiques*. Les deux séries cycliques sont rigoureusement indépendantes quant à leur mécanisme ([6]), mais dépendent des mêmes causes climatiques générales.

Le tableau ci-dessus, basé sur le parallélisme des industries lithiques, illustre la synchronisation proposée.

GÉOPHYSIQUE. — *Nouvelle évaluation de l'altitude de la couche atmosphérique émettant la raie verte de l'oxygène dans la lumière du ciel nocturne.* Note de MM. **Jean Dufay**, **Pierre Berthier** et **Bernard Morignat**, présentée par M. Jean Cabannes.

La mesure du rapport des intensités de la raie aux distances zénithales 78,5° et 11,5°, faite par spectrophotométrie photographique, conduit à une altitude voisine de 250 km (région F_2).

On a déjà déterminé plusieurs fois l'altitude à laquelle est émise la raie $^3P-^1S$ de l'atome d'oxygène dans la lumière du ciel nocturne en comparant les intensités de la raie près de l'horizon et près du zénith. On a procédé tantôt par spectrophotométrie photographique, tantôt par photométrie photoélectrique. Cette dernière méthode est en général plus précise et surtout beaucoup plus rapide, mais l'interprétation des résultats n'est pas simple. La raie n'est jamais isolée d'une manière assez rigoureuse, même avec un filtre interférentiel et, pour tenir compte du spectre continu qui l'accompagne, on doit opérer en même temps sur une région spectrale voisine, dépourvue de raie d'émission.

([4]) A. Ruhlmann, La grotte préhistorique de Dar es Soltane. *Coll. Hespéris, Inst. Hautes Études Marocaines*, n° **11**, 1951, 210 pages.

([5]) Mammifères fossiles du Maroc. *Mém. Soc. Sc. Nat. Maroc*, XLX, 1938, p. 2-3 et 56-62.

([6]) *Comptes rendus*, **223**, 1946, p. 810.

Le spectrographe à deux prismes construit par J. Cojan [1] se prête bien aux mesures photographiques, en raison de sa grande luminosité (objectif ouvert à F/0,65) et de sa dispersion relativement grande (230 Å/mm à 5 577 Å). Des poses de 30 à 60 mn suffisent à donner des clichés bien contrastés, sur plaques Eastman 103 *a*G. On trace aisément le fond continu sur les enregistrements microphotométriques et, en travaillant avec une fente fine, il semble même possible de tenir compte d'une manière raisonnable de la faible bande de vibration-rotation (7,1) de la molécule OH, dont la branche Q est pratiquement superposée à la raie verte, tandis que la branche R apparaît du côté des grandes longueurs d'onde [2].

Nous avons effectué ainsi 33 mesures du rapport $K = J(78,5^{\circ})/J(11,5^{\circ})$, entre les intensités de la raie à 78,5° et 11,5° du zénith, dans différents azimuts. Nos observations ont été faites au cours de nuits très pures, à l'Observatoire de Haute-Provence, en décembre 1952 et janvier 1953. Un prisme à réflexion totale, couvrant la moitié de la hauteur de la fente, premettait de viser simultanément les deux distances zénithales choisies. Les clichés étaient étalonnés au laboratoire, sur une raie voisine de 5 577 Å, au moyen d'un photomètre à pénombre [3] et la perte de lumière occasionnée par le prisme à réflexion totale a été soigneusement déterminée sur l'appareil lui-même.

En dépit de la dispersion assez grande, qui résulte de l'hétérogénéité aujourd'hui bien connue de la couche luminescente, les rapports K obtenus présentent un maximum de fréquence très net entre 2,1 et 2,2. La droite passant au mieux par l'ensemble des points sur le graphique construit en portant en abscisses J (11,5°) et en ordonnées J (78,5°) a pour pente $K = 2,17$. Enfin, si on élimine les valeurs franchement aberrantes ($K < 1,9$ et $K > 2,5$), il reste 22 mesures dont la moyenne est encore $K = 2,17$).

On a tracé la courbe $K = f(z)$ qui sert à évaluer l'altitude du centre de gravité de la couche lumineuse en tenant compte de l'absorption et de la diffusion atmosphérique par la méthode de Barbier [4]. On a admis que l'absorption par une couche d'ozone d'épaisseur 0,25 cm au zénith s'ajoutait seule à celle qui résulte de la diffusion moléculaire. Le facteur $K = 2,17$ conduit ainsi à l'altitude $z = 247$ km.

Cette valeur s'accorde bien avec les résultats des mesures photoélectriques récentes : 250 km d'après F. E. Roach et H. Pettit [5], 220 km d'après

(1) *Ann. Astrophys.*, **10**, 1947, p. 33.
(2) M. Dufay, *Comptes rendus*, **232**, 1951, p. 2344.
(3) D. Barbier, *Ann. Astrophys.*, **7**, 1944, p. 78.
(4) *Ann. Géophys.* **1**, 1944, p. 144; **5**, 1949, p. 83.
(5) *J. Geophys. Research*, **56**, 1951, p. 325.

D. Barbier, J. Dufay et R. Williams [6], de même qu'avec ceux des mesures spectrophotométriques de J. Dufay et Tcheng Mao-Lin (216 km) [7] et de M. G. Karimov (260 km) [8]. Seules ont donné des altitudes bien différentes les mesures spectroscopiques de C. T. Elvey et A. H. Farnsworth (500 km) [9] et les mesures photoélectriques de P. Abadie, A. Vassy et E. Vassy (altitude décroissant de 1000 à 400 km au cours de la nuit) [10]. Mais les premières étaient insuffisamment corrigées de l'absorption et de la diffusion et les secondes ne tenaient aucun compte du spectre continu.

Le centre de gravité de la couche émettant la raie verte doit donc se trouver à une altitude de l'ordre de 200 à 250 km, soit dans la région F_2 de l'ionosphère. Il est difficile de préciser davantage, par suite des irrégularités de l'émission et de l'importance des corrections d'absorption et de diffusion. En tous cas, cette altitude est trop grande pour que la raie puisse être excitée par des chocs triples, comme dans la théorie de S. Chapman [11].

GÉOPHYSIQUE. — *Sur l'extraction des eaux souterraines au-dessus de la pression critique.* Note de M. **Georges Claude**, présentée par M. Albert Caquot.

Dans ma Note du 16 février 1953, je n'ai pas observé que T_{cr}, température critique exacte est, non 374°, mais 374°,5, qui rend égales entre elles et à 505 les enthalpies eau et vapeur, et égaux entre eux et à 0,00320 les volumes spécifiques eau et vapeur, ce qui est essentiellement une caractéristique de T_{cr} exacte.

Cela donne :

T_{cr} vraie 374°,5, $P_{cr} = 226,5$ kg/cm², $V_{cr} \equiv 0,00320$ m³/kg, $D_{cr} = 312$ kg/m³.

Je rappelle que mes vues actuelles sont basées sur l'existence d'une zone s'étendant en profondeur jusque vers 15 km, dans laquelle beaucoup de géologues américains estiment que l'écrasement des roches est resté plus ou moins incomplet. La partie de cette zone au delà de T_{cr} serait saturée d'eau sous la forme exclusivement *gazeuse* imposée par la température. Ce fluide pourrait se déplacer aisément dans cette partie de la zone, en raison de son état gazeux et de sa pression, et ses masses indéfinies d'eau intercommunicante

---

(6) *Ann. Astrophys.*, **14**, 1951, p. 399. Les auteurs ont trouvé $z = 215$ km, en utilisant le coefficient d'absorption de l'ozone à 5 577 Å mesuré par Mme A. Vassy. On trouve 220 km avec le coefficient d'absorption déterminé récemment par E. Vigroux (*Comptes rendus*, **235**, 1952, p. 149), utilisé dans le travail actuel comme dans (7).

(7) Valeur révisée par les auteurs après correction d'une erreur d'étalonnage de l'ordre de 5 % (*Ann. Géophys.*, sous presse).

(8) *J. Astron. U. R. S. S.*, **24**, 1947, p. 118.

(9) *Astrophys. J.*, **96**, 1942, p. 451.

(10) *Ann. Géophys.*, **5**, 1949, p. 157.

(11) *Phil. Mag.*, **23**, 1937, p. 657.

pourraient alimenter largement les puits genre pétrolifère foncés jusqu'à cette profondeur.

La saturation en eau de cette immense zone ne peut surprendre, puisque les 7/10e de sa surface s'étendant sous les mers, peut être protégée des convulsions sismiques au niveau de température correspondant à l'apparition de l'état liquide par la formation d'argile, et par sa pression élevée.

Pour tenir compte des nombres ci-dessus et pour me permettre quelques remarques utiles, j'ai refait les calculs de débit d'un puits de 0,20 m intérieur rencontrant T_{cr} vers — 4 000 m dans la région de Pechelbronn.

Coefficient de frottement admis dans ces calculs, 0,03 ; perte dans le puits, 10 % de la chaleur entrante ; température de sortie admise, 300°, correspondant à une pression de sortie de 88 kg/cm² ; débit d'eau convenant à ces conditions, 80 kg/s.

Cherchons le rôle de la perte de charge J. La pression poussante, c'est-à-dire la pression hydrostatique au fond, doit être égale à la somme des pressions qui lui sont opposées : P hydr = pression de sortie + col (liq + vap) du puits + perte de charge J, soit 368 k/cm² = 88 + col. puits + J, d'où col. puits = 280 — J.

Pour que le puits, en régime, soit plein d'eau *liquide* entrant à 374°5 et sortant à 300° admis (*voir* précédente Note), il faut que la colonne du puits ait la densité moyenne de l'eau entre 374°5 et 300°, soit, d'après les Tables, 0,615. La colonne, dans ces conditions, exercera au fond du puits une pression de $0,615 \times 4,000/10 = 246$ kg/cm². On aura donc :

$$\text{Pression col. puits} = 246 = 280 - J, \qquad \text{d'où} \qquad J = 34 \text{ kg/cm}^2.$$

On calculera aisément J par les formules courantes, et l'on trouvera que cette valeur J = 34 sera précisément obtenue pour le débit de 80 kg/s, et c'est pour cette raison que cette valeur a été choisie comme conduisant au meilleur régime.

Si la valeur de J réalisée différait de la valeur prévue, le débit optimum s'obtiendrait par réglage de la vanne de sortie.

Il est à remarquer que comme dans la Note précédente, l'insuffisance enthalpique de l'eau liquide l'empêchera d'évacuer directement les $505 - 9,5 - 50,5 = 445$ cal restantes à la sortie. Il y aura donc *vaporisation* partielle, et le pourcentage *m* de l'eau subsistante sera toujours régi par l'équation

$$m = \frac{\text{enthalpie vapeur} - 445}{\text{enthalpie vap.} - \text{enth. eau}}.$$

Dans le cas contraire, s'il y avait vaporisation *avant* le haut du puits, ce serait un excès de chaleur que la vapeur serait en état d'emporter ; il y aurait donc cette fois *condensation*, le pourcentage d'eau formée étant toujours régi par la même équation.

A la température de 300°, correspondant à une pression de sortie de 88 kg/cm², les enthalpies eau et vapeur sont respectivement 321 et 656,1, d'où $m = 63\%$.

On obtiendra donc $0,63 \times 80 = 50,4$ kg/s eau subsistante et 29,6 kg de vapeur à envoyer aux turbines. D'après le diagramme de Mollier, l'énergie disponible de cette vapeur jusqu'aux condenseurs est de 233 cal/kg. Mais en raison des conditions détestables de détente de toute vapeur saturée à haute pression que j'ai rappelées, on ne transformera en énergie mécanique utile que : $29,6 \times 233 \times 0,65 \times 0,75$ soit 3 362 cal/s ou 3,91 kwh/s ou 14000 kw.

Pour améliorer ce résultat, on emploiera le séparateur d'eau nécessaire en y maintenant, comme je l'ai indiqué, grâce à l'alimentation des turbines et à l'extraction de l'eau, une pression de l'ordre de 25 atm. On créera ainsi, entre la valve de sortie du puits et les turbines, une détente sans travail extérieur qui portera les enthalpies de l'eau et de la vapeur à 223°, respectivement à 228,6 et 669,4, d'où $m = 50,4\%$.

Le poids de vapeur sera donc porté de 29,6 kg à 39,7; la chaleur disponible par kilogramme de cette vapeur à 25 atm sera réduite à 221 cal/kg jusqu'au vide 0,04 aux condenseurs; mais, outre le poids de vapeur bien plus grand, et en raison des conditions de détente beaucoup meilleures, on transformera : $39,6 \times 221 \times 0,75 \times 0,80 = 5,250$ cal/s, soit 22 000 kW.

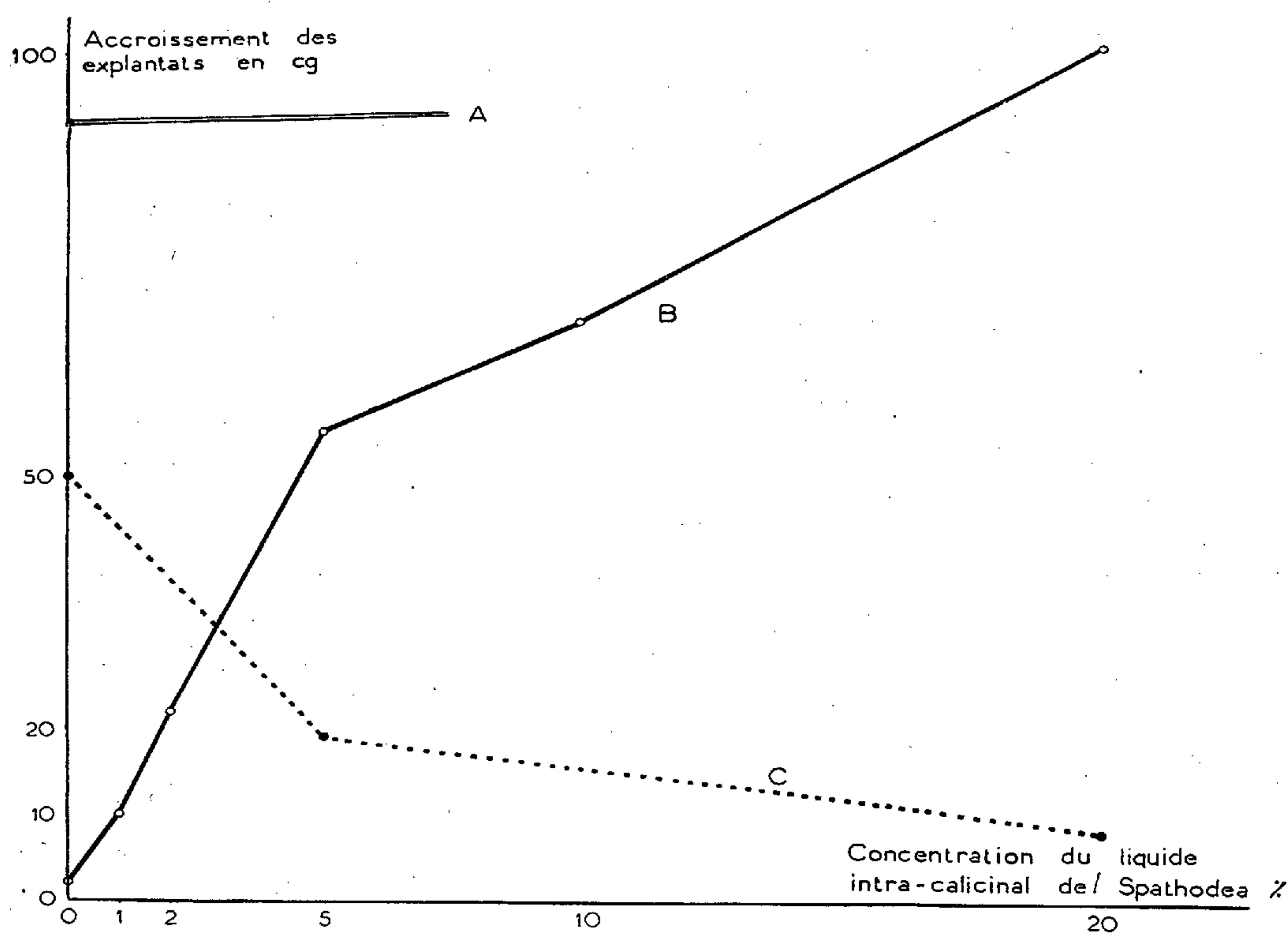
On peut se demander si ce rôle demandé au séparateur est bien utile, puisqu'il suffirait d'étrangler convenablement la vanne de sortie du puits pour obtenir directement de la vapeur de sortie à 25 atm. Mais cette vapeur s'écoulerait alors avec une grande vitesse, entraînant des pertes de charge qui réduiraient fortement le débit du puits.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Action comparée du liquide intra-calicinal de* Spathodea campanulata *Beauv. sur la croissance des cultures de tissus végétaux.* Note de M. **Aries Kovoor**, présentée par M. Roger Heim.

Le liquide intra-calicinal de *Spathodea*, bien que n'ayant aucune activité auxinique décelable par le test-Avoine, possède la propriété de stimuler la prolifération du parenchyme vasculaire de Topinambour, mais il ne stimule pas la prolifération des tissus de Crown-Gall de Scorsonère. On ne connaissait jusqu'à présent aucune substance possédant cet ensemble de propriétés.

La fleur de *Spathodea campanulata* Beauv. possède un grand calice en forme de spathe qui contient, avant que la fleur ne s'ouvre, un liquide brun clair. Nous avons pensé qu'il serait intéressant d'étudier l'action de ce liquide sur les tissus végétaux cultivés *in vitro*. Un essai préliminaire, réalisé par Mlle Kulescha, a montré que ce liquide, après stérilisation à l'autoclave, ne possède aucune activité auxinique décelable par le test-Avoine.

Nous avons ensuite fait agir ce liquide intra-calicinal sur des fragments de tubercules de Topinambour, qui sont incapables de proliférer en l'absence de substances de division; le milieu de culture était constitué par une solution minérale additionnée de gélose (1,1 %), de glucose (3 %), de chlorhydrate de cystéine (10^{-5}), d'aneurine (10^{-6}) et de diverses doses de liquide intra-calicinal (1, 2, 5, 10 et 20 %). Deux milieux témoins furent réalisés, l'un sans substance de division, l'autre contenant 10^{-7} d'acide indole-acétique. Ces différents milieux furent ensemencés au moyen de fragments de tubercules de Topinambour pesant environ 490 mg, à raison de dix fragments pour chaque milieu, l'accroissement fut déterminé au bout de 25 jours de culture.



Action du liquide intra-calicinal de *Spathodea* sur les tissus végétaux cultivés *in vitro*.

A : parenchyme vasculaire de Topinambour cultivé pendant 25 jours en présence de 10^{-7} d'acide indole-acétique. — B : parenchyme vasculaire de Topinambour cultivé pendant 25 jours en présence des différentes concentrations du liquide intra-calicinal de *Spathodea*. — C : tissus de Crown-Gall de Scorsonère cultivés pendant 32 jours en présence des différentes concentrations du liquide intra-calicinal de *Spathodea*. — Chaque valeur correspond à la moyenne calculée sur 10 fragments.

Les résultats, résumés par le graphique ci-joint, montrent que le liquide intra-calicinal de *Spathodea* a manifesté des propriétés stimulantes, qui, à la dose optimale (20 %), étaient supérieures à celles de 10^{-7} d'acide indole-

acétique. La structure des néoformations produites par ce liquide était identique à celle obtenue sous l'action d'acide indole-acétique [1].

Nous avons également fait agir le liquide intra-calicinal de *Spathodea* sur des cultures de tissus de Crown-Gall de Scorsonère provenant de la souche de Gautheret. Les milieux furent les mêmes que précédemment, le poids initial des fragments était de 110 mg en moyenne et l'accroissement fut déterminé au bout de 32 jours de culture.

Le graphique ci-dessus, qui résume nos résultats, montre que le liquide intra-calicinal de *Spathodea* ne stimule pas la prolifération des tissus de Crown-Gall de Scorsonère pour des concentrations égales ou inférieures à 20 %.

Ce liquide intra-calicinal possède donc des propriétés très particulières : il contient un facteur (ou un ensemble de facteurs) qui stimule la prolifération du parenchyme vasculaire de Topinambour et qui, pourtant, n'est ni une auxine ni une substance analogue au produit actif dans le lait de Coco.

BOTANIQUE. — *Sur l'interprétation foliaire des aiguillons des Cactées.* Note de M. **Lucien Plantefol**, présentée par M. Roger Heim.

L'affirmation que les aiguillons des *Cactaceæ* sont des feuilles modifiées est sans fondement.

L'idée que les aiguillons des Cactées sont des feuilles modifiées est l'un des points principaux de l'interprétation morphologique de ces plantes, telle qu'elle a été érigée par K. Goebel [1] en un système demeuré classique aujourd'hui [2]. Cette idée est appuyée sur des arguments tout à fait insuffisants; elle peut être montrée inexacte.

La démonstration de la valeur foliaire des aiguillons sera apportée si l'on établit que 1° à l'emplacement où doit normalement se développer une feuille, se développe un aiguillon, sous certaines conditions; 2° à l'emplacement où doit normalement se développer un aiguillon, se développe une feuille, sous certaines conditions.

1. On n'observe jamais le développement d'*un aiguillon au lieu et place d'une feuille* chez les Cactées.

A. Sur les tiges. — 1° *Cactées à feuilles.* — Les Cactées à feuilles développées (*Pereskia*, *Pereskiopsis*, etc.) ou réduites (*Opuntia*, etc.) ont une

---

(1) R. J. Gautheret, *Rev. Gén. Bot.*, 60, 1953, p. 129.

(1) *Pflanzenbiologische Schilderungen*, Marburg, 1889.

(2) Wilhelm Troll, *Vergleichende Morphologie der höheren Pflanzen*, I, n° 1, Berlin, 1937.

disposition phyllotaxique très régulière et comportent un système de parastiques, simple chez les *Pereskia*, complexe chez les *Opuntia*, à l'intersection desquelles doit être une feuille avec, au-dessus de celle-ci, une aréole foliaire. La démonstration serait donnée si, au lieu d'une feuille et ayant à son aisselle une aréole, on trouvait un aiguillon. Aucun fait de cette sorte n'a été indiqué ou figuré par les auteurs et sur les nombreuses Cactées à feuilles et *Opuntia* que j'ai étudiés, je n'en ai constaté aucun. Les aiguillons présents sont toujours insérés *dans* une aréole.

A la fin de la période de végétation annuelle, un certain nombre de primordiums et ébauches foliaires sont en cours de croissance au sommet du rameau qui va cesser son développement. Si les aiguillons étaient des « écailles tectrices » (3), ces ébauches devraient donner des aiguillons au-dessus du point végétatif. Rien de tel; par exemple chez les *Pereskia*, après les dernières feuilles de forme normale, de plus en plus petites, des ébauches charnues, sessiles, sont arrêtées dans leur développement, se dessèchent, demeurent quelque temps incluses entre les bouquets de poils des aréoles terminales. Elles n'ont aucun rapport avec un aiguillon.

2° *Cactées sans feuilles.* — Leur réalisation est due, dans la théorie classique, à une réduction extrême des feuilles. Sur la côte, interprétée comme une expansion de la tige, on trouve souvent une pointe foliaire, molle ou desséchée. Il n'y a jamais ni bulbe, ni pointe de cellules allongées et durcies, comme en comporte chaque aiguillon inséré dans l'aréole voisine.

Ainsi, jamais, sur les axes développés des Cactées, on ne peut voir une « feuille transformée en aiguillon ».

B. Bourgeons axillaires. — On dira que ce ne sont pas les feuilles des tiges, mais celles des bourgeons axillaires qui sont transformées en aiguillons; demeurant dans l'aréole, le bourgeon axillaire ne réalise aucune élongation. Les feuilles-aiguillons qu'il forme successivement sont les écailles d'un bourgeon que les circonstances peuvent amener à donner, après des aiguillons, un rameau végétatif ou floral.

On affirme ainsi, sans l'avoir démontré, un lien entre point végétatif et aiguillon. Boke (4) qui dit indifféremment « bourgeon axillaire ou méristème de l'aréole » admet ce lien, parce qu'il voit parfois, juxtaposés à l'aisselle d'une « feuille proprement dite », un primordium d'aiguillon et un point végétatif. Mais la juxtaposition n'implique pas un lien ontogénique nécessaire, comme je l'ai montré à propos du *Pereskiopsis Diguetii* (5). Il faudrait au moins établir qu'en aucun point de la plante

(3) N. Kaufmann, *Bull. Soc. Imp. Naturalistes Moscou*, 32, 1859, p. 585-603.

(4) *Amer. J. Bot.*, 39, 1952, p. 134-145.

(5) *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 1150.

étudiée, on ne peut rencontrer un aiguillon développé sans qu'il y ait à son voisinage dans l'aréole un point végétatif ayant fonctionné. Or bien souvent on trouve, dans les aréoles adultes, un point végétatif encore inorganisé.

La transformation de feuille en aiguillon n'est aucunement prouvée.

2. La *transformation d'aiguillons en feuilles* a été beaucoup moins envisagée. Dans la nature, l'action de parasites pourrait la produire. Je ne connais aucune indication bibliographique, je n'ai aucune observation positive à ce sujet.

Expérimentalement, Goebel [(1), p. 73] a constaté, après section d'un rameau de *Pereskia grandiflora* au-dessus de jeunes feuilles, la formation de feuilles « au lieu d'épines et dans la même position »; l'absence de données indispensables : une figure, une étude sur les productions normales de l'aréole et du point végétatif axillaire chez des témoins, rend sans valeur une expérience trop souvent citée. D'une intervention analogue, Troll [(2), p. 878] obtient le développement d'un rameau axillaire feuillé. On montre aisément qu'il est produit par le point végétatif et sans rapport avec les aiguillons de l'aréole. La transformation d'aiguillons de Cactées en feuilles n'est aucunement établie.

Réservant pour une étude ultérieure le cas des « formes intermédiaires entre feuille et aiguillon », je conclurai qu'aucun fait direct n'autorise aujourd'hui à dire que les aiguillons de Cactées sont des feuilles modifiées.

BOTANIQUE. — *Sur l'obtention d'un hybride amphidiploïde entre* Beta vulgaris *L. et* Beta lomatogona *F. et M.* Note de M. **Jacques Margara**, présentée par M. Philibert Guinier.

Un hybride amphidiploïde entre betterave sucrière tétraploïde et *B. lomatogona* a été obtenu en 1952 au Centre National de Recherches Agronomiques de Versailles. Malgré la forte stérilité de la F_1 et la dominance du caractère « péricarpe sclérenchymateux » de *B. lomatogona* quelques plantules F_2 ont été obtenues en 1953.

Plusieurs espèces du genre Beta présentent des caractères, tels que résistance à certaines maladies ou monogermie, qui rendent intéressant leur emploi comme géniteurs dans un travail d'amélioration de la betterave cultivée.

Indépendamment des croisements entre *B. vulgaris*, s-sp. *maritima* et betterave sucrière, divers croisements ont été réalisés notamment par Schneider (1), (2), Stehlik (3) et Stewart (4); mais il ne semble pas qu'ils

(1) *C. R. 6e Ass. I. I. R. B.*, Bruxelles, 6, 1936, p. 122.
(2) *C. R. 7e Ass. I. I. R. B.*, Bruxelles, 7, 1937, p. 133.
(3) *Publ. Inst. Belge Amél. Bett. Tirlemont*, 15, 1947, p. 103.
(4) *Proceed. Amer. Soc. Sug. Beet Techn.*, 1950, p. 176.

aient donné lieu à un travail d'amélioration suivi, en raison dans la majorité des cas, de la stérilité des hybrides.

Parmi les espèces botaniques de betterave susceptibles d'être utilisées comme géniteurs, *B. lomatogona* est particulièrement intéressante en raison des caractéristiques suivantes : fruits isolés et non groupés en glomérules comme chez *B. vulgaris*, résistance à la sécheresse et au froid, moindre sensibilité apparente aux maladies à virus (mosaïque et jaunisse).

Afin d'augmenter les chances d'obtention d'un hybride fertile apte à des recroisements successifs, entre betterave sucrière et *B. lomatogona*, nous avons choisi pour parents des individus tétraploïdes dans l'espoir d'obtenir un amphidiploïde.

L'exemplaire de *B. lomatogona* que nous avons utilisé comme parent ♂ existe, depuis de nombreuses années, à l'état vivace à la Station d'Amélioration des Plantes de Versailles. Son origine exacte nous est malheureusement inconnue. Son nombre chromosomique est $2n = 36$ chromosomes. Deux nombres chromosomiques ont été attribués à *B. lomatogona* : $2n = 18$ par Sirotina ([5]) et $2n = 36$ par Berg ([6]) et Muntzing ([7]). Cependant, selon certains les formes à 36 seraient identiques à *B. intermedia* Boissier, espèce mal définie qui pourrait correspondre aux hybrides entre *B. lomatogona* à $2n = 18$ et *B. trigyna* à $2n = 54$. Bien que la plante utilisée dans nos croisements présente tous les caractères de *B. lomatogona*, nous ne pouvons affirmer qu'il ne s'agit pas d'un hybride fertile entre *B. lomatogona* et *B. trigyna*.

La réalisation du croisement posait plusieurs problèmes :

D'une part, il était nécessaire de disposer de betteraves sucrières tétraploïdes. Elles ont été obtenues par traitement des jeunes plantules avec une solution aqueuse de colchicine à 1 %, suivi du tri des tétraploïdes après dénombrement des chromosomes par la méthode rapide de coloration à l'orcéine préconisée par von Rosen pour ce matériel ([8]).

D'autre part, la floraison de *B. lomatogona* ayant lieu à Versailles 8 à 15 jours plus tôt que celle des porte-graines de betterave sucrière cultivés dans les conditions habituelles, il a été nécessaire de conserver, durant l'hiver, des plantes tétraploïdes dans des conditions de température diverses pour obtenir une gamme de dates de floraison. Une seule de ces plantes a fleuri en même temps que *B. lomatogona*. Les graines récoltées en août 1952 sur cette betterave sucrière ont été semées immédiatement. Sur 42 plantules qui ont levé, 27 étaient identiques au parent ♀ bette-

---

([5]) Cité par C. D. Darlington et E. K. Janaki Ammal, *Chromosome Atlas of cultivated plants*, G. Allen and Unwin Ltd, London, p. 100.

([6]) *Züchter*, **7**, 1935, p. 17.

([7]) *Cytologia*, F. J. N., 1937, p. 211.

([8]) *Hereditas*, **32**, 1946, p. 551.

rave sucrière et provenaient vraisemblablement d'autofécondation; les 15 autres présentaient l'aspect typique des jeunes plantules de *B. lomatogona*, à savoir : feuilles petites et épaisses, vert foncé, bordées généralement d'un liséré rouge anthocyané.

Les caractéristiques principales de ces plantes F_1, qui peuvent être considérées comme amphidiploïdes, sont les suivantes :

1° Les caractères foliaires de *B. lomatogona* sont dominants. Cependant, à la fin du cycle végétatif, l'aspect des jeunes feuilles se rapproche de celui des feuilles de betterave sucrière, et l'on observe, sur une même plante, la coexistence de feuilles de types différents. Pendant la phase reproductrice, les petites feuilles de l'axe floral se rapprochent nettement du type *lomatogona*. Chez *B. lomatogona* les bourgeons axillaires, qui demeurent normalement latents chez *B. vulgaris*, se développent souvent, donnant naissance à de nombreux rameaux floraux. Ce caractère est dominant chez l'hybride.

2° Les caractères de la fleur sont plus proches de ceux de *B. vulgaris*. Le caractère multigerme de *B. vulgaris* est dominant : chez toutes les plantes F_1 il y a régulièrement plusieurs fleurs (de 2 à 4) à l'aisselle d'une bractée. A la floraison, les sépales sont étalés ou semi-étalés (caractère de *B. vulgaris*) et possèdent un bord blanc parcheminé (caractère de *B. lomatogona*). 80 % au moins des grains de pollen paraissent normalement constitués.

3° La variation observée dans l'ensemble de la F_1 est importante.

4° D'après des dénombrements chromosomiques effectués par Mme S. Ometz, les nombres chromosomiques oscillent autour de $2n = 36$ (1 plante à 35, 5 à 36, 5 à 37, 4 à 38).

5° Les plantes F_1 semblent exemptes de mosaïque et présentent apparemment une moindre sensibilité à la jaunisse que les témoins.

Les recherches sur cet hybride devront être poursuivies dans deux directions : étude cytologique des méioses, et étude génétique pouvant conduire éventuellement à un travail d'amélioration. Dans ce but des croisements $F_1 \times F_1$ et des recroisements entre la F_1 et le parent betterave sucrière tétraploïde ont été entrepris en 1953.

GÉNÉTIQUE. — *Sur l'impossibilité d'obtenir la multiplication végétative ininterrompue et illimitée de l'Ascomycète* Podospora anserina. Note de M. **Georges Rizet**, présentée par M. Roger Heim.

Les souches de *Podospora anserina*, quels que soient apparemment leur génotype et le milieu de culture utilisé, meurent au bout d'un certain temps de croissance ininterrompue. Les longévités observées pour les souches étudiées sont très différentes. La mort peut être retardée, mais non évitée. Il ne s'agit pas de propriétés particulières à *P. anserina* : elles se retrouvent chez *P. setosa*.

Jusqu'à une période toute récente, nos souches + ou — de *Podospora* étaient conservées à la température du laboratoire par repiquages successifs tous les mois ou tous les deux mois. Ainsi, la plupart du temps, en dehors des quelques jours qui suivaient les repiquages, leur croissance était très ralentie ou même complètement arrêtée. L'apparition fréquente de mutations spontanées conduisant à des souches hétérocaryotiques [1] nous obligeait à faire intervenir au moins deux fois par an la reproduction sexuée; nous obtenions ainsi de nouvelles souches, filles des précédentes et homocaryotiques. De cette manière une souche donnée ne servait aux expériences que pendant peu de temps et les quelques repiquages effectués au cours de celles-ci ne correspondaient qu'à de faibles augmentations de masse. Cependant rien ne suggérait qu'il soit impossible de maintenir une souche indéfiniment par voie purement végétative.

Nous avons été amené à faire subir à certaines de nos souches des repiquages beaucoup plus nombreux [2], assez fréquents pour que la croissance demeure toujours dans sa phase exponentielle, les semis étant toujours prélevés sur le mycélium le plus jeune, ou à cultiver ces souches dans de longs tubes (80 cm) où la croissance est continue. Dans ces conditions, la vitesse de croissance demeure constante pendant un certain temps, puis diminue brusquement pour devenir nulle 3 ou 4 jours plus tard. Les filaments correspondant à la période de ralentissement sont aisément reconnaissables; ils sont plus grêles, plus sinueux; enfin après l'arrêt de croissance leur partie terminale se vide fréquemment de son cytoplasme que l'on retrouve, soit sous forme d'une petite boule à l'extrémité, soit sous forme d'un minuscule boudin à quelque distance de cette extrémité : en un mot, la partie terminale des filaments meurt.

Si l'on repique une souche en doublant à chaque repiquage le nombre des cultures, on observe que celles-ci meurent par groupes; par groupes de 8 le plus souvent si les expériences sont faites à 25° sur moût de maïs et les repiquages effectués tous les 3 ou 4 jours. La culture initiale, d'allure saine, et dont la vitesse de croissance était encore normale, était donc en réalité déjà malade et suffisamment modifiée pour que la mort se produise régulièrement 10 ou 12 jours plus tard. Il semble donc que la maladie ou la senescence d'une souche progresse rapidement à la fin de la période de croissance. Il paraît également que la croissance soit nécessaire à cette progression. Les souches jeunes conservées au frigidaire ne vieillissent pas; des semis prélevés sur une souche dont la croissance est arrêtée, à des distances variables de l'extrémité morte des filaments, conduisent à des souches nouvelles qui meurent au bout d'une période d'autant plus

(1) G. Rizet et C. Engelmann, *Rev. Biol. et Cyt. végét.*, 11, 1949, p. 201-304.
(2) G. Rizet, *Rev. Biol. et Cyt. végét.*, 13, 1952, p. 51-92.

longue que les semis ont été prélevés plus loin de ces extrémités; les résultats sont les mêmes, que l'expérience soit faite immédiatement après l'arrêt de croissance ou 8 à 15 jours plus tard.

L'arrêt de croissance et la mort ont été observés sur des souches cultivées à des températures variées : 18, 20, 24, 28°. Il se produit sur tous les milieux utilisés : moût de maïs gélosé ou non, crottin de cheval, que nous considérons comme des milieux complets, mais aussi sur milieux synthétiques.

Des souches déjà visiblement malades, conservées à 37° pendant deux ou trois jours et remises à 25°, manifestent une croissance nouvelle, mais celle-ci s'arrête très rapidement. L'opération a pu être recommencée deux ou trois fois dans certains cas, mais il ne s'agit toujours que d'une guérison très provisoire.

Nos essais de multiplication végétative ont porté sur plusieurs centaines de souches monoascospores appartenant aux divers génotypes que contient notre collection. Beaucoup de ces souches ont la même ascendance lointaine, mais certaines d'entre elles ont une origine géographique différente ([3]) et, par conséquent, aucune parenté proche avec les précédentes. Toutes, au bout d'un certain temps, s'arrêtent de croître et meurent. Le même résultat a d'ailleurs été obtenu avec des souches appartenant à une autre espèce, *Podospora setosa*, voisine de *P. anserina*. L'impossibilité d'une multiplication végétative indéfinie n'est donc une propriété particulière ni de certains génotypes, ni même de l'espèce *P. anserina*.

Si toutes les souches meurent, après un certain temps de croissance ininterrompue, les longévités observées sont très diverses; certaines sont mortes après 20 jours de croissance seulement, alors que d'autres ont survécu près de deux ans. Pour quelques-unes d'entre elles, même, le caractère « mortel » n'a pu être mis en évidence qu'en réalisant à partir de la même souche des lignées extrêmement nombreuses : la mort de quelques-unes d'entre elles a montré qu'il ne s'agissait pas de souches aux propriétés absolument différentes de celles des autres souches.

CHIMIE VÉGÉTALE. — *La structure chimique des hémicelluloses de la paille de blé.* Note de M. **Adrien Roudier**, présentée par M. Gabriel Bertrand.

Une « xylane » ([1]), extraite à chaud par la soude à 12 % d'une pâte à papier de paille de blé et méthylée par le sulfate de méthyle et la

([3]) G. Rizet, *Comptes rendus*, **237**, 1953, p. 760.

([1]) Analyse de cette xylane : pureté 98,5 %, d'après le rendement en furfurol; anhydride uronique : 4,01 %; cendres : 1,14 %. L'hydrolyse donne les sucres suivants : xylose (en xylane) : 83,9 %; arabinose (en arabane) : 3,28 %; galactose et glucose : traces.

potasse [2], nous a donné, après purification par extraction à l'éther et dissolution fractionnée dans des mélanges éther de pétrole-chloroforme, les fractions suivantes : fraction 1 (éther de pétrole 100 %) : 0,5 %; fraction 2 (80-20) : 15 %, $[\alpha]_D^{20}$ — 90° dans $CHCl_3$, OMe 26,9 %; fraction 3 (60-40) : 8,7 %, $[\alpha]_D^{20}$ — 88°, OMe 27,5 %; fraction 4 (50-50) : 76 %, $[\alpha]_D^{20}$ — 90°, OMe 37,8 %; fraction 5 (40-60) : 2,35 %, $[\alpha]_D^{20}$ — 90°, OMe 37,6 %; fraction 6 (20-80) : 1,85 %, $[\alpha]_D^{20}$ 0°; fraction 7 ($CHCl^3$ 100 %) : 2,1 %; fraction 8, insoluble dans $CHCl_3$: 6,8 %, OMe 11 %. La fraction 4, traitée par le méthanol à 1 % d'acide chlorhydrique pendant 8 h à 100°, puis par l'acide chlorhydrique N/2 pendant 7 h à 100°, nous a donné, après le traitement habituel, un mélange dans lequel la chromatographie sur papier (butanol-éthanol-eau, 40 : 10 : 50) montre la présence de triméthylpentoses, de diméthylpentose, de monométhylpentose, de xylose et d'acide aldobiuronique méthylé dans les proportions moléculaires : 1 : 13,2 : 1,76 : 0,10 : 0,24 [microdosage par l'hypoiodite de sodium ([3])]. La coloration caractéristique donnée, sur le chromatogramme, par la fraction triméthyle avec le réactif à la diméthylaniline ([4]) montre qu'elle contient une proportion importante de triméthylarabofuranose. Les fractions diméthyle et monométhyle, éluées du papier et déméthylées par l'acide bromhydrique à 48 % ([5]), ne montrent la présence que du xylose, sans arabinose. La position de la fraction diméthyle sur le chromatogramme par rapport à du diméthylxylose-2.4 synthétique permet, en tenant compte du résultat précédent, de conclure qu'elle est constituée par du diméthylxylose-2.3 pur ([5]). La fraction monométhyle se comporte comme du monométhylxylose-2. D'autre part, l'analyse chromatographique de l'hydrolysat de la xylane non méthylée nous a montré que la fraction d'acides aldobiuroniques contenait le 3 α-[monométhyl-D-glucuronosyl]-D-xylose et le 3.α-[D-glucuronosyl]-D-xylose ([6]) dans les proportions approximatives 4 : 1.

Il résulte des essais ci-dessus que la totalité des restes d'arabofuranose (3,79 % de l'ensemble arabinose + xylose) est présente sous forme d'extrémités de chaînes non réductrices et le calcul montre alors que la fraction de triméthylpentoses contient en outre du triméthylxylose (2,34 %), La constitution moyenne de la « xylane » étudiée comprendrait une chaîne ou une unité périodique de 41 restes de xylopyranose, avec des liai-

---

([2]) Bywater, Haworth, Hirst et Peat, *J. Chem. Soc.*, 1937, p. 1983.

([3]) Chanda, Hirst, Jones et Percival, *J. Chem. Soc.*, 1950, p. 1289.

([4]) Hough, Jones et Wadman, *J. Chem. Soc.*, 1950, p. 1702.

([5]) *Cf.* Hirst, Hough et Jones, *J. Chem. Soc.*, 1949, p. 928.

([6]) A. Roudier, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 662.

sons β 1-4, et sur des maillons intermédiaires de laquelle seraient fixées par des liaisons 1-3 des ramifications constituées chacune d'un seul reste d'arabofuranose (1,72 restes en moyenne) ou d'un seul reste d'acide glucuronique (0,64 reste en moyenne), les quatre-cinquièmes des restes d'acide glucuronique portant un groupe méthoxyle.

Ce résultat, bien qu'obtenu par des méthodes différentes, est comparable à celui qui a été publié par Adams [7], mais la proportion d'arabofuranose (très labile) et d'acides uroniques est plus faible, ce qui s'explique par la différence des traitements subis par la matière étudiée.

La structure chimique proposée ci-dessus, ainsi que celle d'Adams, ne sont que des « moyennes » en raison de l'hétérogénéité des hémicelluloses de la paille. En effet, une « xylane » extraite directement de la paille de blé par la soude à 2 % à froid (xylanes : 85,2 % ; lignine sulfurique : 7,05 % ; cendres : 3,20 % ; anhydride uronique : 7,35 %. Hydrolyse : arabinose : 7,85 % ; xylose : 69 % ; galactose : 1,28 % ; glucose : 0,49 %) nous a donné par extraction à l'alcool à 70° bouillant et précipitation acétonique, une fraction (1,69 %) dans laquelle les restes d'acide glucuronique, d'arabinose, de xylose et de galactose sont dans les proportions respectives suivantes : 0,16 : 0,73 : 1,0 : 0,0092. Si la structure précédente est encore valable pour cette fraction, et, d'après les résultats de Aspinall, Hirst, Moody et Percival [8] sur la xylane d'alfa, il est très probable qu'elle le soit, il est alors permis de penser que la xylane de paille est un mélange de chaînes de xylopyranose portant un nombre variable de ramifications latérales d'arabofuranose et d'acide monométhylglucuronique (et glucuronique).

Dans les molécules les plus ramifiées, ainsi que le suggère l'analyse précédente, tous ou presque tous les restes de xylopyranose porteraient une ramification ; 80 % environ de celles-ci seraient constitués par un seul reste d'arabofuranose et 20 % environ par un seul reste d'acide glucuronique monométhylé ou non.

La présence constante, dans les hydrolysats, du galactose, ainsi que celle d'un acide aldobiuronique galactose-acide glucuronique [6] peuvent, en outre, faire penser à l'existence simultanée d'une petite quantité d'une autre hémicellulose dont la structure chimique serait comparable à celle de la « xylane », mais dans laquelle les restes de xylopyranose seraient remplacés par des restes de galactose.

---

(7) *Can. J. Chem.*, 30, 1952, p. 698.

(8) *J. Chem. Soc.*, 1953, p. 1631.

PHYSIOLOGIE. — *Effet morphogénétique de la 3.5.3'.L-triiodothyronine sur les rats nouveau-nés. Comparaison avec la L-tétraiodothyronine (thyroxine).* Note de M. **Jean Tusques**, présentée par M. Christian Champy.

A la suite des travaux de Roche (1) et de Gross et Pitt-Rivers (2) on tend à considérer que l'hormone thyroïdienne est non pas la thyroxine (tétraiodothyronine) mais la triiodothyronine, soit que la thyroïde élabore un mélange de tétraiodothyronine et de triiodothyronine (Roche), soit que la tétraiodothyronine soit transformée, par déioduration, en triiodothyronine physiologiquement efficace au niveau des tissus (Gross et Pitt-Rivers). Pour J. Lerman, C. R. Harington et J. H. Means (3) les deux substances ont une efficacité voisine sur le myxœdème humain. Mais Gross et Pitt-Rivers (2) ont montré que le pouvoir préventif du goitre chez les rats traités au thiouracil est 3 à 4 fois supérieur avec la 3.5.3'.L-triiodothyronine qu'avec la L-thyroxine. Deltour et Karamourtzounis (4) ont constaté chez le rat thyroïdectomisé que la triiodothyronine augmente beaucoup plus que la thyroxine, à doses égales, la consommation d'oxygène, le temps de latence des deux substances étant la même. Deltour et Bekaert (5) ont rapporté que la triiodothyronine possède une activité thérapeutique très supérieure à la thyroxine dans le myxœdème.

J'ai recherché l'effet morphogénétique de la 3.5.3'.L-triiodothyronine (7) sur les rats nouveau-nés, pour les comparer avec ceux de la thyroxine. J'avais montré (6) que l'injection intra-péritonéale de trois doses quotidiennes de 25 γ de thyroxine à des rats nouveau-nés (les 1er, 2e et 3e jours ou les 2e, 3e et 4e jours, ou les 3e, 4e et 5e jours) provoque, dès le 9e ou 10e jour, l'ouverture des yeux (les yeux ne s'ouvrent spontanément que le 14e jour) avec accroissement considérable et maturation des glandes lacrymales, l'ouverture du conduit auditif externe et la caisse du tympan, le redressement des oreilles, l'affinement du museau, le développement du tubercule génital chez le mâle et des glandes anales dans les deux sexes.

J'ai obtenu les mêmes effets chez les rats nouveau-nés avec 25 γ (solution à 1/10 000e) en trois injections intra-péritonéales les 1er, 2e et 3e jours ou les 2e, 3e et 4e jours ou les 3e, 4e et 5e jours.

---

(1) *Bull. Acad. Médecine,* **137**, 1953, n°s 5 et 6, p. 77-79.

(2) *The Lauret,* 1952, p. 439-441 ; 1952, p. 593-594.

(3) J. Lerman, C.-R. Harington et J. N. Means, *J. Clin. Endocrinol.*, **12**, 1952, p. 1306.

(4) *Annales d'Endocrinologie*, **14**, 1953, p. 82-86.

(5) *Annales d'Endocrinologie*, **14**, 1953, p. 87-91.

(6) *C. R. Soc. Biol.*, **145**, 1951, p. 404; **146**, 1952, p. 729.

(7) M. R. Michel m'a procuré de la 3.5.3'.L-triiodothyronine préparée par ses soins.

On retrouve donc, dans l'action morphogénétique le même ordre d'augmentation d'activité de la triiodothyronine par rapport à la thyroxine.

Le temps de latence si caractéristique des actions thyroïdiennes paraît rester identique, puisque les phénomènes morphogénétiques, apparaissent aux mêmes dates. Ce dernier point devra néanmoins être précisé ultérieurement par des essais plus tardifs (injection massive de la dose seuil totale le plus près possible de la date d'apparition des sensibles locales).

Les résultats rapportés ici confirment, dans le domaine morphogénétique, les résultats obtenus précédemment par les auteurs précités, concernant l'activité respiratoire, la protection contre le goitre par prophylthyiouracil et le traitement du myxœdème.

Ils paraissent constituer un argument de plus à la conception suivant laquelle l'hormone thyroïdienne serait la triiodothyronine et non la tétraiodothyronine.

Conclusion. — L'effet morphogénétique sur les rats nouveau-nés mis en évidence par l'auteur avec 75 γ de thyroxine est obtenu avec 25 γ de 2.5.3'.L-triiodothyronine soit trois fois moins.

Ce fait confirme la signification d'hormone thyroïdienne de la 3.5.3'.L-triiodothyronine.

HISTOPHYSIOLOGIE. — *Particularités histophysiologiques des glandes endocrines céphaliques chez* Tenebrio molitor *L.* Note de Mlle **Lucie Arvy** et M. **Manfred Gabe**, présentée par M. Louis Fage.

Les cellules neurosécrétrices protocérébrales, les *corpora cardiaca* et les *corpora allata* de *T. molitor* forment un système d'organes dont l'évolution au cours du développement est décrite ; il existe, dans les parties latérales de la tête, un organe analogue à la glande ventrale des Ptérygotes amétaboles.

Les données morphologiques sur les glandes endocrines céphaliques des Coléoptères sont très sommaires ; l'anatomie microscopique des *corpora cardiaca* et *allata* a été étudiée chez quelques espèces ([1]), ([2]), ([3]), mais les rapports des *corpora cardiaca* avec des cellules neurosécrétrices n'ont été étudiés que chez l'imago de l'Hydrophile ([4]) et il n'existe aucune donnée sur les modifications de ces organes au cours du développement post-embryonnaire. On ne connaît pas, chez les Coléoptères, d'organe homologue de la glande de mue des autres Insectes. Les notions physiologiques sont

---

([1]) A. Nabert, *Z. wiss. Zool.*, **104**, 1913, p. 181.
([2]) B. de Lerma, *Arch. zool. ital.*, **24**, 1937, p. 339.
([3]) P. Cazal, *Bull. biol. France-Belgique*, suppl. 32, 1948, p. 1.
([4]) B. de Lerma, *Publ. Stat. zool. Napoli*, 1953 (sous presse).

limitées à la démonstration du rôle des *corpora allata* dans le fonctionnement ovarien des Dytiscidés ([5]) et des Carabes ([6]); les expériences préliminaires de Radtke ([7]) incitent à admettre la sécrétion, par les *corpora allata* larvaires, d'un facteur inhibiteur de la nymphose.

L'étude de ces organes au cours du développement post-embryonnaire de *Tenebrio molitor* L. permet d'apporter les précisions suivantes :

Les *cellules neurosécrétrices protocérébrales*, qui occupent l'emplacement classique, dans la *pars intercerebralis*, contiennent un produit doté de toutes les affinités tinctoriales signalées chez d'autres Insectes; ce produit migre le long des axones et se rend aux *corpora cardiaca*. L'activité sécrétrice des péricaryones et le transport le long des axones augmentent au début de chaque intermue larvaire et durant la nymphose.

Les *corpora cardiaca*, pairs et symétriques, sont appendus aux expansions latérales de l'aorte; le produit de neurosécrétion s'accumule entre leurs cellules; ces dernières sécrètent un deuxième produit, différent de celui des éléments neurosécréteurs par son comportement à l'égard des réactifs histologiques. La taille des *corpora cardiaca* s'accroît progressivement durant la vie larvaire; elle subit une augmentation brusque et importante durant la nymphose, en même temps que s'intensifie le transport du produit de neurosécrétion vers ces organes. La taille maxima, le maximum d'accumulation du produit de neurosécrétion et le maximum de l'activité sécrétoire propre sont atteints chez l'imago.

Les *corpora allata* de la larve, particulièrement petits, sont appendus aux *corpora cardiaca* et engaînés par les *nervi corporis allati*; constitués d'un petit nombre de cellules étroitement appliquées les unes contre les autres, ils ne contiennent pas trace du produit de neurosécrétion. Leurs dimensions et leur forme se modifient considérablement durant la nymphose; en effet, vers la moitié de ce stade, les *corpora allata* s'écartent des *corpora cardiaca*, auxquels ils restent reliés par les *nervi corporis allati*. Leur taille s'accroît considérablement; leur forme change; de régulièrement ellipsoïdaux ils deviennent réniformes. Dès le début de cette augmentation de volume, les techniques électives font apparaître un cheminement du produit de neurosécrétion le long des *nervi corporis allati*; la région où ces nerfs abordent les *corpora allata* est marquée par une accumulation importante du produit de neurosécrétion; à partir de ce hile, le produit en question chemine le long des fibres qui passent entre les cellules des *corpora allata*. Le maximum de taille des *corpora allata*

([5]) P. Joly, *Arch. Zool. exp. gén.*, 84, 1945, p. 49.
([6]) P. Joly, *C. R. Soc. biol.*, 144, 1950, p. 1217.
([7]) *Naturwissenschaften*, 30, 1942, p. 451.

et celui du cheminement du produit de neurosécrétion vers ces organes sont atteints peu de temps après la mue imaginale.

L'amas cellulaire ventral du ganglion sous-œsophagien contient, chez les larves, deux groupes paramédians de cellules neurosécrétrices, dont le produit chemine le long des axones; ces derniers forment un nerf pair et symétrique, qui émerge à la face latérale du ganglion sous-œsophagien et dont le trajet, presque transversal et légèrement ascendant, aboutit à un organe situé dans les parties latérales de la tête, au contact des volumineuses trachées longitudinales et à proximité d'un repli hypodermique. Formé de cellules épithéliales étroitement accolées les unes aux autres et dépourvu de canal excréteur, cet organe possède les mêmes particularités histochimiques que la glande ventrale des Ptérygotes amétaboles et la glande prothoracique des Holométaboles. Sa taille augmente régulièrement durant la vie larvaire et atteint son maximum au début de la nymphose; durant ce stade, toute trace de sécrétion disparaît dans les péricaryones d'origine du nerf et l'organe subit des modifications dégénératives qui aboutissent à sa disparition peu de temps après la mue imaginale.

L'évolution du système *pars intercerebralis-corpora cardiaca-corpora allata* de *T. molitor* souligne donc les rapports étroits entre le fonctionnement des cellules neurosécrétrices et l'état des organes innervés par ces éléments; la pénétration du produit de neurosécrétion à l'intérieur des *corpora allata* est particulièrement significative à cet égard. L'organe situé dans les parties latérales et postérieures de la tête correspond très probablement à la glande de la mue des autres Insectes. Son innervation par des cellules neurosécrétrices sous-œsophagiennes est identique à l'innervation de la glande ventrale des Paléoptères ([8]). L'augmentation de volume des *corpora allata* à la fin du développement post-embryonnaire est en accord avec les données expérimentales sur le rôle de ces organes dans la vie imaginale des Coléoptères.

ENDOCRINOLOGIE. — *Effets de la stimulation mécanique du vagin et du segment supracervical de l'utérus sur l'ovaire du Cobaye*. Note (*) de MM. **Claude Aron** et **Robert Aron-Brunetière**, présentée par M. Robert Courrier.

Au cours de recherches encore inédites comportant l'introduction, dans le conduit vaginal, de diverses substances hormonales sous forme de comprimés, nous avons dû ligaturer, d'une part, l'orifice du vagin et, d'autre part, le segment supracervical, indivis, de l'utérus.

([8]) L. Arvy et M. Gabe, *Z. Zellforsch.*, 38, 1953, p. 591.

(*) Séance du 28 septembre 1953.

Comme de nombreux faits s'inscrivent en faveur de l'existence de réflexes vagino ou utéro-ovariens à relais préhypophysaire, chez le Rat et le Cobaye (1), (2), (3), nous avons été amenés à nous demander si les agents mécaniques mis en jeu dans les expériences précitées n'étaient pas susceptibles de stimuler, à l'exclusion de tout facteur hormonal, le fonctionnement ovarien. Nous avons donc pratiqué, chez 47 cobayes femelles prématures ou mûres, les interventions suivantes :

1° Ligature de l'orifice vaginal par un surjet au fil d'acier n° 15 (6 cas).

2° Ligature du segment supracervical de l'utérus (4 cas).

3° Combinaison de ces deux types de ligature (4 cas).

4° Introduction dans le conduit vaginal de comprimés de verre de 7 × 3 mm sans ligature (4 cas), avec ligature de l'orifice vaginal (2 cas) et avec ligature combinée, comme en 3° (4 cas).

5° « Coït artificiel » à l'aide d'une sonde en caoutchouc n° 20 : pendant 2 mn (1 cas), 1 mn (2 cas), 2 fois 1 mn (1 cas) et 3 fois 1 mn (1 cas), à intervalle d'une heure, dans ces deux derniers cas.

6° Prélèvement d'un fragment de corne utérine entre deux ligatures, soit au niveau de son quart inférieur (4 cas), soit au niveau de son quart supérieur (14 cas).

Les animaux ont été sacrifiés après un délai de 48 h.

Résultats expérimentaux. — 1° *Étude de l'ovaire.* — Toutes les interventions ci-dessus mentionnées, à l'exclusion de celles portant sur la corne utérine, ont suscité dans la grande majorité des cas, soit une stimulation de la croissance folliculaire, attestée par l'activité cinétique intense de la granulosa et de la thèque interne des follicules, par la forte congestion vasculaire et par l'épaississement de la thèque interne et, enfin, par la prépondérance numérique des follicules stimulés sur les follicules atrétiques, soit un effet mixte consistant en l'atrésie d'un pourcentage élevé de follicules ovariques et en la stimulation des follicules épargnés.

Nos résultats se répartissent ainsi : Dans 20 cas, nous avons observé ou bien un effet de stimulation folliculaire, ou bien un effet mixte. Dans 1 cas, nous avons noté une atrésie massive des follicules. Dans 1 cas, enfin, nous avons obtenu un effet de pseudolutéinisation ovarienne.

Par contre, le prélèvement d'un fragment de corne utérine n'a, en aucun cas (sur 18 expériences), stimulé la croissance folliculaire.

2° *Étude du tractus génital.* — La muqueuse utérine a présenté, dans la grande majorité des cas où nous avons observé un effet de stimulation folliculaire ou un effet mixte, des signes de vive activité proliférative.

---

(1) J.-A. Long et H.-M. Evans, *Mem. Univ. Calif.*, 6, 1922, p. 1.

(2) E.-J. Kollar, *Anat. Rec.*, 115, 1953, p. 641.

(3) L. Loeb, *Am. J. Physiol.*, 83, 1927, p. 202.

La muqueuse vaginale a offert dans tous ces cas un aspect préœstral ou plus rarement œstral concordant avec celui de la corne utérine.

INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS ET CONCLUSIONS. — Les images de stimulation folliculaire provoquées par l'excitation mécanique de la muqueuse vaginale ou du segment indivis de l'utérus sont entièrement superposables à celles que l'on obtient en administrant au Cobaye des doses de 0,00025 à 0,0006 g de préhypophyse fraîche de bœuf, sous forme d'extrait aqueux (4); dans deux cas, les images observées ont été celles correspondant à l'injection d'une dose de 0,0012 à 0,0025 g. Tous se passe donc comme si la stimulation mécanique du vagin et du segment indivis de l'utérus provoquaient, dans les conditions où nous sommes placés, chez le Cobaye, une décharge de gonadostimuline préhypophysaire. Il y a lieu de penser que cette stimulation agit par voie réflexe. L'irritation mécanique de la corne utérine, par contre, est restée sans effets sur l'ovaire.

ÉCOLOGIE. — *Remarques sur la signification des bulles tympaniques chez les Mammifères.* Note de M. **Francis Petter**, présentée par M. Louis Fage.

Un certain nombre de Mammifères sont pourvus de formations osseuses symétriques particulières, situées à la base du crâne, en rapport immédiat avec l'appareil auditif, les bulles tympaniques. Ces bulles, habituellement de proportion moyenne ou petite (moins de 30 % du volume du crâne), peuvent atteindre dans certains cas un volume considérable relativement au volume de la tête osseuse (30 à 50 %) et l'on a remarqué que les espèces qui présentent un tel développement habitent les régions désertiques. On a constaté en outre que les représentants d'une même espèce possèdent des bulles d'autant plus grosses qu'ils vivent dans des zones de caractère désertique plus accentué. Aussi admet-on généralement que l'accroissement des bulles tympaniques est en fonction directe de l'augmentation des conditions désertiques et, de ce fait, on les considère elles-mêmes comme l'expression d'un indice d'aridité.

Nous avons cependant pu observer dans la région de Béni-Abbès (Sud-Oranais), notamment pour quatre espèces de Rongeurs (Gerbillidés) comparables par leur taille et leur conformation, que les bulles tympaniques les plus petites (32 % de la longueur du crâne) appartiennent à l'espèce ayant la plus forte densité de population (*Psammomys obesus*), alors que des bulles tympaniques plus volumineuses (36 %) sont le fait de *Meriones libycus*, espèce dont la densité d'un peuplement, cependant riche dans cette région, a pu être estimée à cinq individus au kilomètre carré, et de *Meriones crassus* (37 %) dont la densité est encore plus

(4) H. Firket, A. Petrovitch, J. Marescaux et M. Aron, *C. R. Soc. Biol.*, 147, 1953, p. 501.

faible; enfin l'hypertrophie maximum (44 %) est le fait de *Pachyuromys Duprasi* que nous n'avons trouvé qu'une fois au cours de trois séjours de deux mois effectués pendant trois années consécutives.

Les facteurs qui déterminent une densité de peuplement faible sont : les possibilités alimentaires réduites, la faible fécondité, la concurrence vitale, et plus généralement un ensemble de facteurs écologiques particuliers à chaque espèce. Ces facteurs peuvent s'associer, spécialement dans les régions désertiques, et ils peuvent exercer de ce fait une action très marquée sur la morphologie, par l'intermédiaire de la sélection naturelle. (Nous avons pu constater que le degré d'hypertrophie des bulles tympaniques de spécimens de *Meriones crassus* capturés dans la région de Béni-Abbès s'est transmis sans variation appréciable pendant trois générations, sur leurs descendants élevés sous le climat parisien.)

On peut donc interpréter les proportions des bulles tympaniques comme un indice de dispersion; les espèces à bulles hypertrophiées ayant habituellement une faible densité de peuplement, et dans les limites d'une même espèce, les animaux dotés des bulles les plus volumineuses étant ceux que l'on trouve dans les zones de peuplement le moins dense pour cette espèce. La probabilité de rencontre variant en sens inverse de la distance qui sépare les individus, la bulle tympanique jouerait le rôle d'un amplificateur acoustique, et ses qualités physiques particulières pourraient en faire un détecteur spécifique particulièrement sensible, utile notamment à la rencontre des sexes.

D'ailleurs, l'action prédominante d'un seul facteur écologique peut suffire à restreindre l'aire de distribution d'une espèce et à diminuer progressivement sa densité de peuplement à la périphérie de cette aire. Or, on peut constater dans ce cas une augmentation parallèle du volume des bulles tympaniques. En conséquence une telle augmentation de volume peut être considérée comme l'indice d'une zone limite de distribution pour une espèce donnée. Une indication de cet ordre est donnée par les mesures de deux crânes de *Meriones libycus* récoltés à la lisière des Hauts Plateaux et de l'Atlas saharien, soit près de la limite de distribution septentrionale de cette espèce dont la répartition couvre le Sahara; les dimensions relatives de leurs bulles tympaniques en font les maxima connus pour cette espèce [1].

Des considérations analogues à celles qui sont exposées ci-dessus pourraient sans doute être développées à tous les échelons de la hiérarchie systématique des Mammifères pourvus de bulles tympaniques.

---

(1) Collection H. Gauthier n° 295, Géryville (Kleinknecht et coll.) : longueur occipito-nasale : 40,8 mm; longueur de la bulle (selon Ellerman) : 16,5 mm, soit 40 % ;

Collection British Museum n° 13.8.6.35, Aïn Sefra : longueur occipito-nasale : 35 mm; longueur de la bulle : 14 mm, soit 40 %.

CANCÉROLOGIE, — *Transplantation et survie de tissu cancéreux humain dans le testicule du Cobaye.* Note (*) de M. **Max Aron**, présentée par M. Robert Courrier.

La réussite de greffes homoplastiques de diverses glandes (préhypophyse, thyroïde) dans le testicule du Cobaye, telle qu'elle ressort d'une Note de Petrovitch, Weill, Deminatti et moi-même [1], m'a incité à tenter la même expérience à partir de tissu cancéreux humain.

J'ai transplanté dans le testicule, chez des cobayes de 210 à 400 g, selon la technique indiquée dans la Communication précitée, des fragments de volume minime excisés dans le parenchyme de six tumeurs malignes vérifiées histologiquement : deux cancers du rectum, un de l'estomac, un du poumon, un de l'œsophage, un du rein. Pour chaque cas plusieurs expériences ont été faites, comportant des délais de prélèvement du testicule inoculé de 6, 11, 18 et 21 jours. Les résultats ont été les suivants :

1° *Survie des implants.* — On a observé des survies variables, selon les cas, en durée et en importance. Il est possible que les conditions techniques, notamment le délai entre l'exérèse chirurgicale et l'inoculation à l'animal, le degré d'infection du transplant, aient influencé les résultats.

Dans la plupart des observations, au bout de 6 jours, une partie notable de l'implant offre une survie attestée par l'intégrité des cytoplasmes et des noyaux, souvent par l'existence d'amitoses et de mitoses, ainsi que de mito-nécroses. Mais cette survie paraît s'accompagner d'une certaine dédifférenciation. Quant au reste de l'implant, il involue par fonte hyaline en formant des masses semées de noyaux longtemps intacts. Alors que, dans plusieurs expériences, il ne subsiste plus après 6 jours que quelques îlots de cellules cancéreuses vivantes, en d'autres, la totalité de l'implant est demeurée sensiblement normale (cancer du rein).

L'architecture caractéristique de la tumeur originelle apparaît bouleversée et méconnaissable.

L'involution totale de l'implant semble inéluctable dans les observations jusqu'ici réalisées. Mais elle se poursuit très lentement. Après 11 jours, généralement, l'aspect de l'implant diffère peu de celui qu'il présente après 6 jours. Dans le cas du cancer rénal, on a même retrouvé, après 3 semaines, un petit nombre de lobules néoplasiques dédifférenciés, mais encore vivants.

(*) Séance du 28 septembre 1953.

(1) *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 753.

2° *Réaction du stroma.* — La réaction du stroma conjonctif autour de l'implant semble en relation avec la durée et l'étendue de sa survie. Elle peut être nulle au niveau d'un implant sensiblement intact (cas du cancer rénal). Elle est intense quand l'involution est rapide. Des cellules polymorphes, des histiocytes composent autour de l'implant une couche épaisse et s'infiltrent dans les espaces interstitiels du voisinage, ainsi qu'entre les éléments dissociés de l'implant.

3° *Réaction des tubes séminifères.* — Les tubes séminifères montrent une réaction significative. Un implant néoplasique de volume minime provoque la dégénérescence de la lignée spermatogénétique non seulement à son voisinage, où elle est totale, mais souvent dans une large zone du testicule. Les éléments sertoliens subissent parfois des modifications singulières, sujettes à une étude spéciale. Des homo- ou hétérotransplantations de divers organes ne déterminent pas les mêmes phénomènes.

4° *Réaction du canal épipidymaire.* — On note au niveau du canal épididymaire de nombreuses mitoses épithéliales qui paraissent en rapport avec l'élimination des éléments séminaux dégénérés. Ce phénomène réclame également une étude séparée.

Conclusion. — La survie, même temporaire, de fragments de cancers humains dans le testicule peut constituer la base d'une méthode nouvelle en vue de l'étude biologique des tumeurs malignes.

A 15 h 30 m l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 16 h.

L. B.

ERRATA.

—

(*Comptes rendus* du 20 juillet 1953.)

Note présentée le même jour, de M. *Paul Féderlin*, Études polarographiques sur les aldéhydes α chlorés et α bromés en C_4 et C_7 :

Page 255, Tableau des résultats, colonne 1, paragraphe 1, *au lieu de* Monobromé C_4 normal, *lire* Monochloré C_4 normal; Paragraphe 3, *au lieu de* Monobromé C_7, *lire* Monochloré C_7; Paragraphe 4, *au lieu de* Monochloré C_4, *lire* Monobromé C_4.

(*Comptes rendus* du 24 août 1953.)

Note présentée le même jour, de M. *Raymond Cornubert*, Mme *Monique Lafont-Lemoine* et M. *Keyvan Nadjme-Abadi*, Quelques précisions concernant la chimie des α-méthylcyclohexanols stéréoisomères :

Page 471, 2e ligne, *au lieu de* 11 % de stéréoisomères, *lire* 11 % de stéréoisomères *cis*.



ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 19 OCTOBRE 1953.

PRÉSIDENCE DE M. AUGUSTE CHEVALIER.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. le **Président** informe l'Académie que, la séance anniversaire de la fondation de l'Institut ayant lieu cette année le 26 octobre, l'Académie tiendra sa prochaine séance hebdomadaire le mercredi 28.

Rapport de M. **Léon Moret** (*), *Correspondant de l'Académie, délégué pour la représenter au IVe Congrès International de l'Association internationale pour l'étude du Quaternaire de Rome*, 1953.

J'ai l'honneur d'informer l'Académie que, délégué pour la représenter au IVe Congrès International de l'Association internationale pour l'étude du Quaternaire (INQUA) qui s'est déroulé à Rome et à Pise du 30 août au 10 septembre 1953, j'ai pu me rendre compte de l'importance des travaux qui ont été présentés ainsi que de l'effort considérable réalisé par nos collègues italiens pour recevoir leurs hôtes et leur exposer dans les meilleures conditions possibles les recherches accomplies dans leur pays tant dans le domaine de la stratigraphie des terrains récents que dans celui de la préhistoire.

Des réceptions inoubliables ont réuni les congressistes, notamment dans les cadres merveilleux du Capitole et de la Villa d'Este, tandis que les séances de travail se tenaient dans l'un des Instituts de la vaste et confortable Cité Universitaire et que de nombreuses excursions (dont certaines, avant ou après le Congrès, ont poussé jusqu'en Sicile et dans la région niçoise) avaient été organisées.

Les séances d'étude ont été surtout consacrées à la Stratigraphie (chronologie et limites du Quaternaire dont il est maintenant admis qu'il débute par la transgression calabrienne; anciennes lignes de rivages dont les

---

(*) Séance du 12 octobre 1953.

géologues nord-africains nous ont offert de belles synthèses, etc.), à la Paléoclimatologie, à la Morphologie glaciaire, enfin à l'étude des sols, à l'Anthropologie et à la Palethnologie.

Pendant le Congrès, des excursions nous ont initiés à la stratigraphie plio-quaternaire régionale ainsi qu'à l'étude du remplissage archéologique des grottes, maintenant célèbres, de la côte calcaire méditerranéenne, en particulier celle du Mont Circé (grotte Guattari) qui a livré le crâne admirablement conservé d'un néanderthalien dont une conférence du Professeur Sergi, consacrée à cet homme et à celui du gisement, aujourd'hui inaccessible, de Saccopastore près Rome, nous avait préalablement souligné les caractères beaucoup moins pithécoïdes qu'on ne le croyait depuis la monographie classique de Boule sur l'homme de la Chapelle-aux-Saints (il devait posséder l'usage de la parole, la position du trou occipital implique une attitude droite et non courbée du corps, les lobes frontaux et latéraux ont une facture nettement moderne). Il est remarquable qu'une communication présentée au Congrès par M. J. Piveteau et relative à des fragments crâniens provenant de la grotte de la Chaise, près Fontéchevade (Charente), ait indépendamment abouti à des conclusions analogues.

Au total, Congrès très suivi et très réussi, grâce à la haute direction des Professeurs G. Götzinger, M. Gortani, G. A. et A. C. Blanc, R. Almagia, L. Trevisan, E. Tongiorni, S. Visco et S. Bonatti, et qui met en lumière les succès remportés par les nombreux spécialistes du Quaternaire dans l'étude si complexe et si délicate de cette période capitale pour l'histoire de l'Humanité.

PHYSIQUE SOLAIRE. — *Sur les observations spectroscopiques et spectrophotométriques de la couronne solaire faites à Khartoum le 25 février 1952 par Bernard Lyot assisté de M. Khairy Aly.* Note de M. **André Danjon.**

Dans une lettre adressée le 20 novembre 1947 au professeur S. A. Mitchell, président de la Commission des éclipses de Soleil de l'Union astronomique Internationale, notre confrère Bernard Lyot définissait en ces termes le programme d'observations qu'il se proposait d'exécuter au cours d'une prochaine éclipse de soleil : « Au sujet des observations à effectuer pendant les éclipses futures, j'estime qu'il serait utile de prendre des spectres de la couronne, principalement dans le domaine le plus difficile à étudier sans éclipse, c'est-à-dire le bleu, le violet et l'ultraviolet, avec une fente en forme d'arc de cercle, sur laquelle on projette l'image de la couronne, à moins de $1'$ du bord solaire, entre les latitudes $\pm 50°$ ou $\pm 60°$. Les spectres obtenus permettraient d'étudier la distribution des raies qui n'ont pas été obtenues en dehors des éclipses et de confronter les résultats avec la théorie. Si la dispersion était suffisante, les clichés permettraient aussi d'étudier

le spectre continu des protubérances, de voir s'il contient les raies solaires, de mesurer, s'il y a lieu, leur élargissement et peut-être d'obtenir ainsi la température électronique des protubérances. »

Bernard Lyot comptait faire ces observations au cours de l'éclipse totale du 30 juin 1954. En 1950, M. Madwar, directeur de l'Observatoire de Hélouan (Égypte) lui proposa d'organiser en commun une mission pour l'observation de l'éclipse du 25 février 1952, totale au Soudan. Lyot décida de construire sans plus attendre deux spectrographes à fentes courbes, l'un pour le spectre visible, l'autre pour l'ultraviolet. Il fut convenu que M. Khairy Aly l'assisterait à Meudon, pour la mise au point des appareils, à Khartoum pour leur montage et leur réglage, ainsi que pour l'exécution des observations.

L'éclipse du 25 février s'étant produite dans un ciel très pur, le programme que Bernard Lyot s'était tracé put être suivi de point en point. L'examen des spectres commença quelques jours plus tard à Hélouan, où notre confrère devait s'éteindre subitement dans la matinée du 2 avril.

En vertu d'un accord conclu sous les auspices de l'Union astronomique Internationale, M. Madwar vient de me faire parvenir les spectrogrammes de la couronne, étant entendu que ces plaques feront retour à Hélouan le 1er juillet prochain. Je les ai confiées pour étude aux collaborateurs de Bernard Lyot. La Note suivante renferme notamment la liste des raies coronales enregistrées, avec leurs longueurs d'onde, ainsi qu'une classification reposant sur la répartition de leurs intensités autour du disque. Des dispositions sont prises pour mener aussi rapidement que possible l'étude spectrophotométrique de la couronne et des protubérances, et pour compléter ainsi les recherches inscrites au programme établi par Bernard Lyot.

PHYSIQUE SOLAIRE. — *Étude des spectres de la couronne solaire obtenus à Khartoum pendant l'éclipse totale de Soleil du 25 février 1952.* Note de MM. **Bernard Lyot** † et **Audouin Dollfus**.

Entre 3 000 et 6 800 Å, une protubérance donne 262 raies. On retrouve toutes les raies coronales à l'exception de la raie 4311 Å, avec, en outre, quatre raies nouvelles certaines et une douteuse. La distribution des intensités des raies coronales dans les jets permet de les classer en quatre groupes qui correspondent au classement fourni par les identifications de B. Edlén.

Le coronographe a permis d'observer en dehors des éclipses toutes les radiations connues de la couronne dont les longueurs d'onde sont comprises entre 5 000 et 11 000 Å. L'éclipse du 25 février 1952 a permis l'observation simultanée des radiations coronales de 3 000 à 6 800 Å. Deux spectrographes réalisés à l'Observatoire de Meudon, l'un pour le visible, l'autre

pour l'ultraviolet, étaient munis de fentes circulaires sur lesquelles étaient projetées des images monochromatiques de la couronne, à 40″ du bord solaire. Des prismes de verre à double réflexion séparaient ensuite les faisceaux provenant des contours Est et Ouest du Soleil et en donnaient deux spectres contigus. Les raies avaient la forme d'arcs de cercle, entre les latitudes héliographiques — 60° et + 60°, avec une dispersion voisine de 40 Å/mm. Les appareils, réglés à Meudon au cours de l'été de 1951, avaient été transportés à Khartoum en décembre.

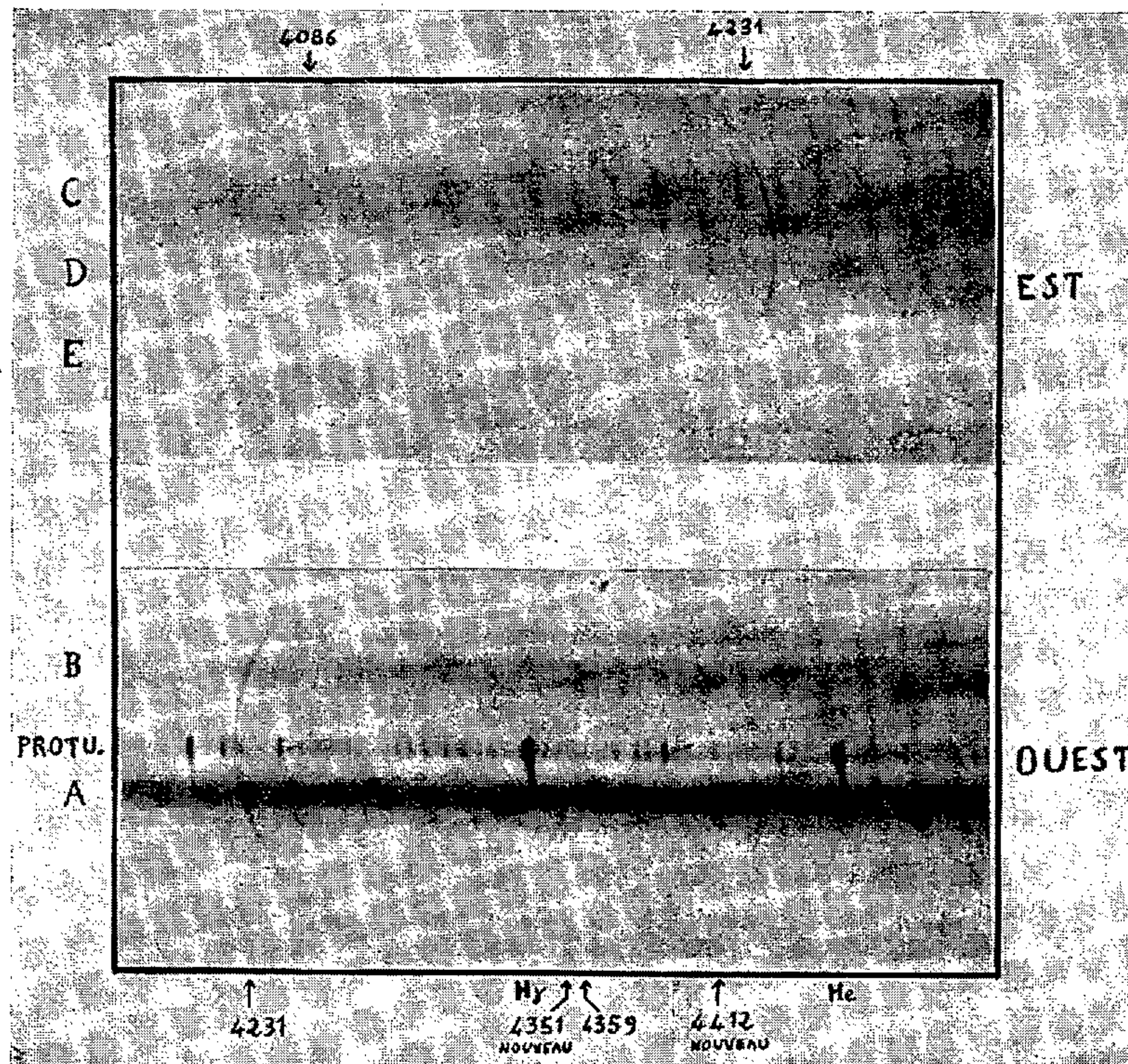


Fig. 1. — Agrandissement d'une portion du spectre visible.

1. *Description des spectres.* — Deux séries de spectres de la couronne ont été obtenus avec des temps de pose croissants et un étalonnage photométrique (*fig.* 1). Au bord Ouest, la fente coupe une protubérance dont le spectre continu, très intense, est dispersé suivant une traînée marquée de 262 raies d'émission. Au Sud, la fente coupe un jet coronal A très brillant, dont le spectre continu est particulièrement intense, et qui émet 22 radiations monochromatiques; au Nord, un autre jet B. Au bord Est, deux jets C et D s'accompagnent d'une région lacunaire E, presque totalement dépourvue d'émissions coronales.

2. *Liste des raies de la couronne solaire.* — Toutes les raies coronales déjà connues et définitivement admises se retrouvent sur les clichés où

elles ont été enregistrées simultanément, à l'exception, toutefois, de la raie 4 311 Å que B. Edlén n'a pas identifiée. L'existence de la raie 5 445 Å annoncée par Waldmeier en 1950 est confirmée. On note, en outre, une raie très intense à 4 412,5 Å, une autre à 3 534 Å, qui semblent n'avoir pas été observées antérieurement. Une raie faible, également nouvelle, de longueur d'onde 4 351 Å, peut être rapprochée de la raie 4 349 Å prévue théoriquement par Edlén pour l'élément Co XV. Une raie coronale très faible se décèle encore vers 3 997 Å. Sur quelques uns des spectres, une accumulation de grains dans l'émulsion, vers 4 409 Å, peut encore être attribuée à une raie coronale douteuse. Une indication très incertaine est à signaler vers 4 570 Å.

Dans le tableau I, les longueurs d'onde des raies non accessibles au coronographe résultent de mesures faites à 1 Å près environ.

TABLEAU I.

Liste des raies coronales.

Visible.	Ultraviolet.	λ classique.	Visible.	Ultraviolet.	λ classique.
–	3 329,6	3 328	–	4 351,4	Nouvelle
–	3 387,8	3 388,1	4 358,6	4 359,1	4 359
–	3 454,3	3 454,1	4 412,6	4 412,2	Nouvelle
–	3 534,0	Nouvelle	4 566,9	–	4 567
–	3 600,9	3 601,0	5 116,5	–	5 116,03
–	3 642,8	3 642,9	5 302,8	–	5 302,86
–	3 800,7	3 800,8	5 444	–	5 445
3 987,1	3 987,5	3 986,9	5 534	–	5 536
3 997	–	Nouvelle	5 694,5	–	5 694,42
4 086,4	4 086,5	4 086,3	6 374,5	–	6 374,51
–	4 232,2	4 231,4	6 702,0	–	6 701,83

3. *Classification des raies coronales.* — L'intensité de chaque raie varie beaucoup d'un point à l'autre de la fente, en raison notamment de la structure complexe des jets coronaux. On peut classer les raies en quatre groupes, selon la manière dont se répartissent autour du Soleil leurs maxima et leurs minima (tableau II et figure 2 relative au bord Ouest). Seules, la raie 5 536 et la faible raie nouvelle 3 997 qui lui ressemble ne s'apparentent à aucun groupe.

A l'Ouest, on observe les raies des quatre groupes dans le jet A, la raie 5 536 étant absente; les raies du type 6 374 présentent des condensations caractéristiques. Dans le jet B, apparaissent seulement les raies des types 6 374 et 5 303, les premières intenses. Le jet continu de la protubérance s'accompagne d'un affaiblissement de toutes les raies coronales, les faibles émissions qui subsistent étant probablement émises en avant ou en arrière de la région protubérancielle.

Tableau II.

Classification des raies coronales.

Groupe 6374.			Groupe 5303.			Groupe 6702.			Groupe 5694.		
6 374	Fe X	233 eV	5303	Fe XIV	355 eV	6 702	Ni XV	422 eV	5 694	Ca XV	814 eV
4 567			5 116	Ni XIII	350	4 359	(A XIV)	(682)	5 445	Ca XV	814
3 987	Fe XI	261	4 232	Ni XII	318	4 351	(Co XV)		4 412		
3 801			3 643	Ni XIII	350	4 086	Ca XIII	655			
3 534			3 388	Fe XIII	325	3 601	Ni XVI	455			
3 454						3 328	Ca XII	589			

A l'Est, le jet C, diffus, ne présente que les raies du type 5 303, tandis que le jet D présente surtout les raies du type 6 374, qui subsistent seules, très affaiblies, dans la région lacunaire E.

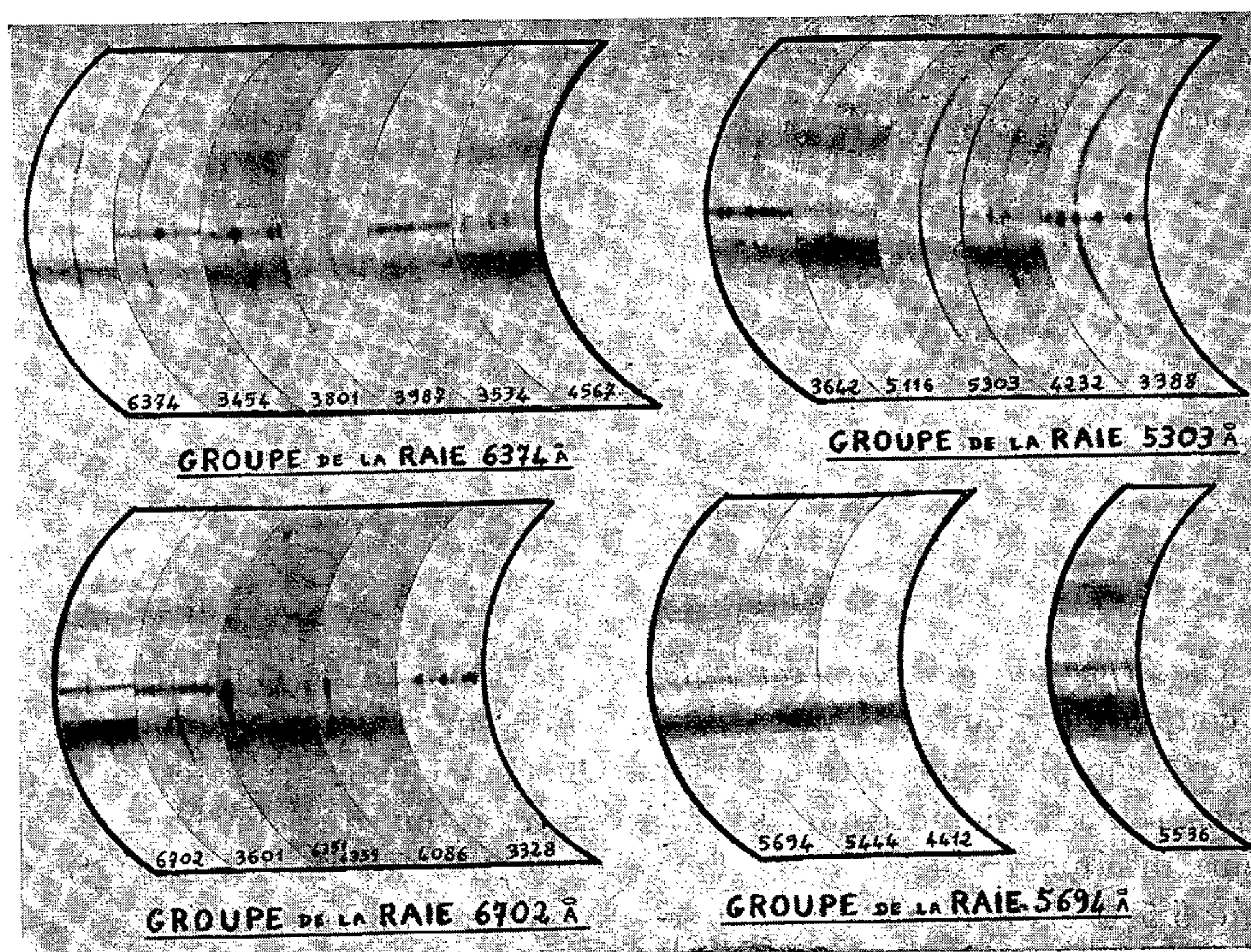


Fig. 2. — Répartition des raies coronales en groupes.

4. *Vérification de la théorie de B. Edlén.* — Dans le tableau II, on trouve, en regard de chaque raie, son identification selon B. Edlén, avec le potentiel d'ionisation correspondant. Pour le premier groupe, ce potentiel reste compris entre 233 et 261 eV; pour le second, entre 318 et 355 eV; pour le troisième, entre 422 et 682 eV; il est de 814 eV dans le quatrième groupe.

Les potentiels d'ionisation croissent donc d'un groupe au suivant, cette propriété venant à l'appui des interprétations de B. Edlén.

L'analyse détaillée de chaque groupe en fournit d'autres confirmations : ainsi, les deux raies 5116 et 5 303 ont des distributions d'intensité identiques; or les potentiels d'ionisation annoncés par Edlén, qui attribue ces raies à Ni XIII et à Fe XIV, sont presque les mêmes, 350 et 355 eV. Les raies 6 702 et 3 601 ont des aspects semblables; or, elles sont attribuées respectivement à Ni XV et à Ni XVI, avec des potentiels d'ionisation voisins, 422 et 455 eV.

Toutefois, les raies 5116 et 3 643, attribuées toutes les deux à Ni XIII (350 eV), ont des aspects similaires mais non identiques au bord Ouest; mais elles sont photographiées à l'aide de deux spectrographes différents, qui ne pointent peut-être pas exactement les mêmes régions coronales.

Le potentiel d'ionisation de la raie 5 536, attribuée à AX, serait de 421 eV, donc très voisin de celui de la raie 6 702 de Ni XV qui est de 422 eV. Or ces deux raies ont des distributions totalement différentes. Cette différence pourrait correspondre à une concentration anormale du constituant AX.

PHYSIOLOGIE. — *Variations de la résistance à l'anoxie chez l'animal éveillé.* Note de MM. **Léon Binet**, **Maurice V. Strumza** et Mme **Inès Vesley**.

Les investigations portant sur les variations de résistance des centres respiratoires à l'anoxie, chez le Chien anesthésié au chloralose, ont montré que les faibles variations du métabolisme ne jouent pas un rôle important, l'état d'excitation ou de dépression du système nerveux respiratoire dominant le problème de cette résistance : les dépresseurs respiratoires réduisent cette résistance tandis que les stimulants respiratoires doublent et même triplent la durée de persistance de l'activité respiratoire (1). L'étude des animaux éveillés, que nous abordons actuellement, nous a fourni des résultats souvent inverses de ceux obtenus chez l'animal endormi, et peuvent varier d'ailleurs d'un sujet à l'autre.

Pour la poursuite des expériences sur l'animal éveillé, nous avons choisi deux chiens de même poids et de même âge : un mâle pesant 10,050 kg, très calme, et une femelle de 9,950 kg, constamment en mouvement. Ces animaux ont été soumis, pendant cinq mois consécutifs à des ascensions fictives en caisson pneumatique à dépression, à raison d'une séance tous

(1) Léon Binet et M. V. Strumza, *Comptes rendus*, 204, 1937, p. 806; *La Presse Méd.*, 46, 1938, p. 769; *Comptes rendus*, 207, 1938, p. 543; *Bull. Soc. Méd. Hôp. Paris*, 63, 1939, p. 1264.

les deux jours. La vitesse ascensionnelle régulièrement décroissante avec l'intensité du vide réalisé, était rapide, soit une dizaine de minutes pour atteindre le degré de vide correspondant à l'altitude de 15 000 m. La dépression barométrique était poussée jusqu'à l'arrêt respiratoire de l'animal. De l'air normal était alors réintroduit dans le caisson et la reprise respiratoire spontanée survenant alors assurait la réoxygénation et la réanimation des animaux. Les réactions du sujet en expérience, les variations hématologiques, urinaires, pondérales, biochimiques, sanguines, etc. étaient soigneusement enregistrées.

Après avoir subi cinq séances d'ascension fictive, sans préparations préalables, les animaux recevaient les substances à étudier et étaient soumis à nouveau à cinq séances de décompression pour chaque produit. Le tableau I groupe les altitudes fictives moyennes auxquelles l'apnée est survenue. Le Chien calme présente l'apnée à 15 025 m en moyenne, en l'absence de produits modificateurs; l'animal excité, résiste moins, l'apnée survenant à 13 980 m en moyenne.

TABLEAU I. — *Altitude moyenne (en mètres) à laquelle survient l'apnée, pendant une ascension fictive.*

Chien ♂ 10,050 kg, calme, sans préparation, 15 025 m.
Chien ♀ 9,950 kg, agité, sans préparation, 13 980 m.

	Chloralose (100 mg/kg).	Cusparine (10 mg/kg).	Pressédrine (5 mg/kg).
♂	12 880	13 660	14 050
♀	12 900	12 480	13 065
	Thiazinamium (5 mg/kg).	Chlorpromazine (2 mg/kg).	Acide succinique (10 mg/kg).
♂	14 200	14 835	14 440
♀	13 350	13 000	13 775
	Hormone pancréatique respiratoire (1 unité/kg).	Morphine (1 mg/kg).	Procaïne (5 mg/kg).
♂	14 530	14 560	15 175
♀	13 865	14 770	14 950

Il convient de faire remarquer que les variations de la résistance à l'anoxie sont plus importantes que ne le laissent supposer les différences d'altitude constatées, sous l'effet des divers produits administrés. En effet, la durée de la sous-oxygénation croît parallèlement à l'augmentation de l'altitude : il y a sommation des actions de l'anoxie et du temps d'exposition.

Parmi les substances expérimentées, une seule a régulièrement accru la résistance à la sous-oxygénation : la procaïne, en injection intravei-

neuse, 0,5 cm³ de solution à 1 %, par kilogramme de poids. Le bénéfice, très faible chez le sujet calme, est prononcé chez l'animal agité, l'apnée survenant à une altitude presque identique dans les deux cas.

Un effet similaire s'observe avec la morphine, l'animal agité devient plus calme et résiste mieux. Par contre cet alcaloïde déprime sensiblement les centres respiratoires, comme l'avait montré déjà l'expérimentation sur les animaux chloralosés, et se trouve être quelque peu défavorable pour le Chien calme.

Tous les autres produits éprouvés se sont montrés défavorables, à la fois sur l'animal calme et sur l'animal agité. Les uns réduisent de quelques centaines de mètres l'altitude qui entraîne l'apnée, tels sont l'acide succinique, un antihistaminique : le thiazinamium, un ganglioplégique : la chlorpromazine, en injection intraveineuse, l'hormone respiratoire pancréatique, per os. D'autres la réduisent de plus de 1000 m, comme les excitants respiratoires : cusparine, pressédrine. Parallèlement à leurs effets excito-respiratoires, ces dernières substances augmentent l'agitation des sujets, même aux doses qui ne déclenchent pas de convulsions, réduisant ainsi la résistance à la sous-oxygénation. Leur action est donc diamétralement opposée à celle observée sur les animaux anesthésiés.

Enfin, nous avons trouvé que l'anesthésie générale est parmi les facteurs qui réduisent le plus la résistance à l'anoxie : après 100 mg de chloralose par kilogramme de poids, l'apnée survient à 12 880 m et 12 900 m respectivement, altitude identique pour les deux types d'animaux, le Chien calme se trouvant être le plus défavorisé.

En résumé, les effets des facteurs actifs sur la persistance de l'activité respiratoire en cas d'anoxie, ne sont pas transposables d'un sujet éveillé à un sujet anesthésié, et peuvent même varier d'un animal à un autre. Chez l'anesthésié, l'état de dépression des centres respiratoiros domine le problème au point que seules les substances excito-respiratoires améliorent la résistance à l'anoxie. Chez les sujets éveillés, à centres respiratoires normaux, les besoins de l'organisme en oxygène reprennent leur importance : ce sont les calmants qui, chez les sujets agités ou anxieux permettent de mieux supporter la sous-oxygénation.

CYTOPHYSIOLOGIE. — *Sur certains caractères physiologiques des leucocytes polynucléaires vivants révélés par la microcinématographie en contraste de phase.* Note de MM. **Albert Policard** et **André Collet**.

Étude par microcinématographie en contraste de phase des mécanismes du cheminement des polynucléaires neutrophyles. Propriétés de la zone caudale de ces éléments. Caractère collant de l'extrémité sphéroïde qui la termine. Adhésion de particules à cette extrémité. Mécanisme de l'absorption de ces particules par le cytoplasma du leucocyte.

Au cours de recherches par microcinématographie en contraste de phase sur la phagocytose des particules minérales, nous avons été amenés à faire diverses constatations sur certains comportements des leucocytes polynucléaires neutrophiles normaux et vivants. Ces éléments provenaient d'exsudats provoqués chez le Rat par l'injection intra péritonéale de particules de charbon ou de quartz, de moins de 5 μ. L'examen était fait à 25° entre lame et lamelle, avec une accélération des temps de 30 fois environ.

1. *Cheminement des leucocytes.* — Au contraire des histiocytes, les polynucléaires ne montrent pas une marche rectiligne, mais irrégulière, souvent en zig-zag. Leur déplacement est lié à deux processus cellulaires. Il y a d'abord émission rapide, sur la lame, d'un pseudopode en voile, généralement large et fait d'hyaloplasma privé de granulations et d'aspect sombre au contraste de phase. Après une brève pause, le granuloplasma coule en quelque sorte dans le voile, entraînant souvent le noyau avec lui. Cet écoulement amène le déplacement général de la cellule dans la direction prise par le voile. Alors, après un temps d'arrêt variable mais toujours bref, on voit se former, sur un autre point du corps cellulaire, un nouveau pseudopode hyaloplasmique en voile et le même processus d'écoulement du granuloplasma se renouveler, mais dans une autre direction, habituellement oblique par rapport à la précédente, quelquefois même franchement opposée à elle. Nous avons pu noter la constance de ces deux processus, éjection rapide d'un pseudopode hyaloplasmique en voile et écoulement dans ce voile du granuloplasma constituant la masse du corps cellulaire. Cette constatation explique le caractère irrégulier, par à-coups, de la marche du polynucléaire, caractère connu depuis longtemps.

2. *Région caudale postérieure du polynucléaire.* — On sait que, dans sa marche, le polynucléaire offre, à sa région postérieure, une sorte de queue terminale [Jolly ([1])]. Nos observations ont permis la mise en évidence de certains caractères morphologiques et physiologiques de cette partie du leucocyte.

Cette zone caudale est généralement plus ou moins étirée; sa longueur atteint souvent quatre à cinq fois celle du corps cellulaire; plus rarement, elle est réduite à presque rien. Le passage de la forme allongée à la forme courte semble se faire par le jeu de deux processus distincts, écoulement du granuloplasma de la zone caudale dans le corps cellulaire, d'une part, et contraction de type myoïde qui paraît faire progresser le cytoplasma de la zone postérieure vers l'antérieure. A ces processus peuvent être

([1]) *Traité technique d'hématologie*, Masson, Paris, 1923.

rapportés des aspects de télescopage souvent constatés au niveau de la zone caudale. Ils pourraient être dus à la combinaison de contractions transversales et longitudinales en une sorte de péristaltisme.

Sur une cellule en bon état, la majeure partie de la surface de la zone caudale est dépourvue de capacité d'adhésion. Les particules minérales ou les débris cellulaires divers qui viennent à son contact ne s'y collent pas.

Par le jeu de ces processus, la zone caudale est capable de rentrer presque totalement dans le corps cellulaire. Seule, ne rentre pas la sphère qui la termine. Celle-ci reste à la surface de la cellule comme une sorte de moignon marquant la place de la queue. Par suite des déplacements intracellulaires du granuloplasma, ce moignon semble glisser à la surface du corps cellulaire. Il marque l'endroit où une extrémité caudale nouvelle se formera, terminée par la même sphère, provenant de la précédente queue.

3. *Sphère terminale de la zone postérieure.* — A l'extrémité de la zone postérieure existe un dispositif singulier. Il s'agit d'une ou plusieurs petites sphères, formant un amas de 2 à 4 μ, d'aspect très sombre au contraste de phase. A cette formation sphéroïde pédiculée et plus ou moins muriforme, sont, le plus souvent, fixés de 1 à 3 ou 4 filaments très grêles, épais de 0,5 μ en général, pouvant atteindre 10 à 20 μ de long et toujours d'aspect raide. Ces filaments ne résultent pas d'une émission à partir du corps cellulaire mais de l'étirement, par suite du déplacement du leucocyte, de la substance de l'amas sphéroïde terminal ayant adhéré au support ou à des cellules voisines.

En effet, la formation sphéroïde terminale présente une capacité d'adhésion très grande, ce qui la distingue du reste de la surface leucocytaire dépourvue de cette propriété. Cette boule que traîne le polynucléaire derrière lui est capable de coller aux particules minérales qu'elle heurte dans sa marche. Ces particules sont alors entraînées par le leucocyte. L'adhérence de celles-ci à la sphère paraît être très forte. Un leucocyte à segment caudal de 2 à 3 μ de diamètre au plus peut traîner des particules minérales de 10 à 15 μ [2].

Les particules ramassées ainsi dans le milieu par le leucocyte peuvent être incorporées au cytoplasma cellulaire par le jeu d'un processus curieux. Quand l'extrémité caudale vient à être réabsorbée dans sa presque totalité par le corps cellulaire, la (ou les) particule collée à celle-ci est entraînée dans le cytoplasma, par un mécanisme ainsi différent du processus habituel, bien connu en ce qui concerne la phagocytose des microbes.

---

[2] Des faits analogues d'accolement d'hématies ont été constatés par E. B. H. Mudd et S. Mudd (*J. gén. Physiol.*, 16, 1933, p. 625), mais ces auteurs n'ont pas vu de processus de pénétration dans le corps du leucocyte.

M. **Paul Montel** s'exprime en ces termes :

J'ai l'honneur de présenter à l'Académie l'*Index Generalis* qui vient de reparaître après quinze ans d'interruption. Il avait été créé en 1920 et réédité chaque année jusqu'en 1938 grâce à l'activité de son fondateur Robert de Montessus de Ballore et, après sa mort, à celle de sa fille Mme la comtesse Lecointre. Elle en a repris la publication dans des conditions très difficiles avec un dévouement et une énergie inépuisables. Avec l'appui de l'U. N. E. S. C. O., du C. N. R. S. et de la librairie Dunod, elle a assuré la préparation d'un volume de plus de 1 700 páges donnant des renseignements complets sur les institutions et les hommes (Universités, Instituts, Grandes Écoles, Observatoires, Bibliothèques, Académies, Sociétés savantes).

Cet Ouvrage, très utile à l'heure où les savants se groupent en Comités nationaux et en Unions internationales, où le travail en équipe est indispensable, mérite le plus grand succès.

M. **Paul Pascal** présente à l'Académie les comptes rendus du 9e *Conseil de Chimie* de *l'Institut International Solvay*.

Cette année, les rapports et discussions ont été consacrés à la Physicochimie des protéines.

Les comptes rendus publiés font le point de nos connaissances actuelles sur la préparation, le fractionnement et l'analyse de ces substances; ils précisent nos connaissances sur la structure de leurs macromolécules. La dénaturation et la dégradation enzymatique des protéines ont également été discutées en détail.

M. **Charles Maurain** présente un Ouvrage de M. Jean Bricard, *Physique des Nuages*, dont il a écrit la *Préface*.

M. **Louis Fage** offre à l'Académie le premier fascicule d'une Revue trimestrielle, organe de la Commission d'Océanographie du Conseil international des Unions Scientifiques qui, sous le titre de *Deep-Sea Research*, est destinée à publier des travaux concernant l'étude des fonds des mers aux différents points de vue physique, morphologique, biologique. Comme éditeurs ont été choisis un représentant de la France, un de l'Angleterre et un des États-Unis d'Amérique.

Il fait hommage également du texte d'une Conférence prononcée au Palais de la Découverte et intitulée : *Commentaires sur la première plaie d'Égypte : l'eau du fleuve changée en sang*.

Les Ouvrages suivants sont présentés :

par M. **Auguste Chevalier** : Archives des recherches agronomiques et pastorales au Viet-Nam. N° 17. *Rapport d'activité de la direction des recherches agronomiques et pastorales pendant l'année* 1952, par E. J. Lhomme. ;

par M. **Jacques Tréfouël** : René Dujarric de La Rivière et A. Eyquem : *Les groupes sanguins chez les animaux.*

DÉSIGNATIONS.

M. **Émile Roubaud** est désigné pour représenter l'Académie aux Cérémonies qui auront lieu le 25 octobre 1953 à Confolens, La Rochefoucauld et Angoulême (Charente), à l'occasion du Centième anniversaire de la naissance de **Émile Roux**.

CORRESPONDANCE.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Les Conférences du Palais de la Découverte. Série A, n° 183 : *Ce que nous apprennent les crapauds et les grenouilles,* par Jean Rostand. Série B, n° 26 : *Recherches sur l'action des vibrations soniques et ultra-soniques sur les rongeurs,* par Hubert et Mable Frings.

2° Observatoire de l'Université de Toulouse. *Mouvements propres des étoiles des Catalogues photographiques de Toulouse.*

3° *Mémoires du Muséum National d'histoire naturelle.* Nouvelle Série. A. *Zoologie :* Tomes I, Fasc. 1-3; II, Fasc. 1-2; III, Fasc. 1-3; IV, Fasc. 1-3; V, Fasc. 1-3; VI, Fasc. 1-2. B. *Botanique :* Tomes I, Fasc. 1-2; II; III; IV, Fasc. 1. C. *Sciences de la Terre :* Tomes I, Fasc. 1-3; II, Fasc. 1-2; III, Fasc. 1.

4° Thèses présentées à la Faculté des sciences de l'Université de Toulouse pour obtenir le grade de docteur ès sciences, par Jean Lagasse : *Les inductances de fuites et les phénomènes de résonance.*

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Sur l'extension aux fonctions entières de n variables d'ordre fini d'un développement canonique de Weierstrass.* Note de M. **Pierre Lelong,** présentée par M. Paul Montel.

En utilisant une méthode indiquée précédemment (¹) il est possible de donner pour $\log|F(z_1, \ldots, z_n)|$ et pour les différentielles méromorphes qui

(¹) *Cf.* P. Lelong, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 691.

s'en déduisent une représentation qui met en évidence la variété $F=0$; on supposera $F(z)=F(z_1, \ldots, z_n)$ entière d'ordre fini; les développements obtenus convergent uniformément sur tout domaine borné de l'espace ([2]).

Soit $V(z)=V(z_1, \ldots, z_n)$ une fonction plurisousharmonique dans tout l'espace; on note $\lambda(V^+, 0, R)$ la moyenne de $V^+=\sup(V, 0)$ sur la frontière de la sphère $B(R)$ de centre l'origine, de rayon R; $|az|$ est la distance euclidienne des points a, z; on pose $z_i=r\alpha_i$, $\bar{z}_i=r\bar{\alpha}_r$, (α_i) étant un vecteur unité; à partir du développement au voisinage de l'origine du noyau $h(a, z)=|az|^{2-2n}$, on définit pour $z\neq a$, $|a|\neq 0$, q entier positif ou nul, le noyau

$$h_q(a, z)=h(a, z)-\left[h(a, 0)+\ldots+\frac{r^q}{q\,!}\frac{\partial^q h}{\partial r^q}(a, 0)\right]$$

qui s'obtient en soustrayant de $h(a, z)$ les polynomes homogènes de degré q au plus des z_i, $\bar{z}_j$.

Soit $d\mu$ la mesure de Radon positive associée à la fonction plurisousharmonique $V(z)$, et soit $\mu(t)$ la mesure portée par $B(t)$; posons ([3])

$$\nu(t)=(2n-2)\,t^{2-2n}\mu(t) \quad \text{si} \quad n\geq 2 \quad \text{et} \quad \nu=\mu \quad \text{si} \quad n=1.$$

On établit d'abord

Proposition 1. — *Si $\mu(t)$ est une fonction positive non décroissante ainsi que $\nu(t)$ pour $t>0$, si l'on pose $\lambda(t)=\int_{t_0}^{t}\nu(t)\frac{dt}{t}+\lambda(t_0)$, les conditions* (a), (b), (c), (d) *suivantes sont équivalentes pour* $\alpha\geq 0$:

$$(a) \qquad \int_1^\infty \frac{d\nu(t)}{t^\alpha}>0,$$

$$(b) \qquad \int_1^\infty \frac{d\mu(t)}{t^{2n+\alpha-2}}<\infty,$$

$$(c) \qquad \lim_{t=\infty}\frac{\nu(t)}{t^\alpha}=0 \quad \text{et} \quad \int_1^\infty \frac{\nu(t)\,dt}{t^{\alpha+1}}<\infty,$$

$$(d) \qquad \lim_{t=\infty}\frac{\lambda(t)}{t^\alpha}=0 \quad \text{et} \quad \int_1^\infty \frac{\lambda(t)\,dt}{t^{\alpha+1}}<\infty.$$

Soit $g(R, a, z)=h(a, z)-\xi(R, a, z)$ la fonction de Green de $B(R)$. Avec la signification de l'indice q indiquée plus haut, on démontre :

Proposition 2. — *Si $\nu(R)/R^{q+1}$ tend vers zéro avec $1/R$ pour la mesure positive $d\mu$, l'intégrale $\int d\mu(a)\xi_q(R, a, z)$ converge vers zéro uniformément sur tout compact.*

On établit alors l'énoncé suivant, $\mathcal{R}$ désignant une partie réelle.

([2]) Un développement *local* de $\log F(z_1, \ldots, z_n)$, valable dans une sphère ne contenant aucun point de la variété $F=0$, a été obtenu par H. Kneser pour $n=2$ (*Jahresbericht deutsch Math. Verein*, 48, 1938, p. 1-28) et étendu récemment à n variables par W. Stoll (*Math. Z.*, 57, 1953, p. 211-239).

([3]) *Cf.* P. Lelong, *Ann. Éc. Norm. Sup.*, 57, 1950, p. 392-419.

THÉORÈME. — 1° *Si* $V(z_1, \ldots, z_n)$ *est plurisousharmonique dans tout l'espace et si* $\lambda[(V^+, 0, t)]/(t^{q+1})$ *tend vers zéro avec* $1/t$ *pour l'entier* $q \geq 0$ *et si la mesure* $d\mu$ *associée à* V *est nulle au voisinage de l'origine, on a, uniformément sur tout compact de l'espace :*

$$V(z) = \mathcal{R}[P_q(z)] - \lim_{R=\infty} \int_{B(R)} d\mu(a) h_q(a, z), \tag{1}$$

$$P_q(z) = V(0) + 2\Sigma z_i \frac{\partial V}{\partial z_i}(0) + \ldots + \frac{2}{q!}\left[\Sigma z_i \frac{\partial V}{\partial z_i}(0)\right]^{(q)}$$

est un polynome des seuls z_i, *de degré* q *au plus.*

Application aux fonctions entières $F(z_1, \ldots, z_n)$. — On pose $V = \log|F|$, $d\mu = k_n^{-1} d\sigma$, $k_n = 2\pi^{n-1}/(n-2)!$; $d\sigma$ est l'élément d'aire de la variété $F = 0$, $\nu(R)$ son degré moyen ([3]) dans B(R). Soit d_z la différentielle par rapport aux z_i seuls; on a $d_z \log F = 2 d_z V$.

THÉORÈME. — *Si* $F(0) \neq 0$ *et si les conditions*

$$\lim_{t=\infty} \frac{\lambda(\overset{+}{\log}|F|, 0, t)}{t^{q+1}} = 0, \qquad \int \frac{d\nu(t)}{t^{q+1}} < \infty$$

sont vérifiées pour l'entier $q \geq 0$, *on a uniformément sur tout compact :*

$$\log|F(z)| = \mathcal{R}[P_q(z)] - k_n^{-1} \int d\sigma(a)\, h_q(a, z)$$

et de même pour la différentielle méromorphe $d_z \log F$ *:*

$$d_z \log F = d_z P_q(z) - k_n^{-1} \int d\sigma(a)\, d_z h_q(a, z).$$

TOPOLOGIE. — *Sur les obstacles réduits de H. Hopf* ([1]).

Note (*) de M. **CARLOS A. A. DE CARVALHO**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

Définition d'une classe caractéristique réduite qui est image de la classe caractéristique de Whitney-Steenrod. Applications.

Soit $\mathcal{F}(E, B, P, F, G)$ une structure fibrée donnée sur un espace E, de base B, projection P, fibre F et groupe G. Supposons que F est une variété compacte orientable V^n et que B est un polyèdre de dimension $n+k$, où k est le premier entier plus grand que 1 tel que $\pi_k(V^n) \neq 0$. Soit $\mathcal{F}'(E', B, P', F', G')$ une structure fibrée sur E', de même base B que $\mathcal{F}$ et de fibre $(n+k-2)$ — connexe, c'est-à-dire, $\pi_q(F') = 0$ pour $0 < q < n+k-1$. Supposons que les espaces fibrés de coefficients de groupes de cohomologie

(*) Séance du 12 octobre 1953.

(1) *Colloque de Topologie* (*Espaces fibrés*), C. B. R. M., Bruxelles, 1950, p. 116-121.

de B, $\mathcal{F}(\pi_q(F))$ et $\mathcal{F}'(\pi_q(F'))$, sont des espaces produits. Supposons en plus que, pour chaque $x \in B$, F'_x est un espace fibré sur F_x de fibre F'' et de groupe G''. Désignons par $\mathcal{F}''$ la surfibration qu'on obtient ainsi sur E': $\mathcal{F}''(E', E, P'', F'', G'')$.

Soit p la projection de $F' \to F$; soit $p^\star : \pi_{n+k-1}(F') \to \pi_{n+k-1}(F)$ l'homomorphisme induit par p. Soit $\rho : \pi_{n+k-1}(F) \to H_k(F)$ l'homomorphisme de Hopf, que nous supposerons non trivial ; H_k désigne le groupe d'homologie de dimension k à coefficients entiers.

Supposons maintenant que G'' est un groupe de Lie compact connexe qui opère transitivement sur F''. D'après le théorème de Gysin généralisé, le noyau de l'homomorphisme $\rho' : H_q(F) \to H_{q+k-1}(F')$ est isomorphe à $H_{q+k}(F)/p'_\star H_{q+k}(F')$, où $p'_\star : H_{q+k}(F') \to H_{q+k}(F)$ est l'homomorphisme induit par p'. On a donc, $H_q(F) \approx H_{q+k}(F)$ pour tout $q < n$; si $q = n$, le noyau de ρ' est nul.

Comme ρ doit être non trivial on a, non seulement $k \leq n$, *mais si* $k < n$, *il existe un entier* m *tel que* $mk = n$; *dans tous les cas* $H_k(F) \approx H_n(F)$.

Désignons par $\Phi : \pi_{n+k-1}(F') \to H_{n+k-1}(F')$ l'isomorphisme de Hurewicz et considérons l'homomorphisme $\Phi^{-1}\rho'\rho : \pi_{n+k-1}(F') \to \pi_{n+k-1}(F')$. Il est facile de démontrer que : *si le noyau de* $p^\star$ *est nul, alors l'homomorphisme* $\rho p^\star$ *a aussi un noyau nul.*

Nous pouvons résumer les résultats obtenus dans le théorème suivant.

THÉORÈME 1. — *Si le groupe structural* G'' *de l'espace fibré* $p : F' \to F$ *est un groupe de Lie compact connexe qui opère transitivement sur la fibre* F'', *l'homomorphisme* ρ *étant non trivial,* $H_k(F) \approx H_n(F)$ *est un groupe cyclique infini. Si en plus le noyau de l'homomorphisme* $p^\star$ *est nul, alors l'homomorphisme* $\rho p^\star$ *a aussi un noyau nul.*

Soit f' une section de $\mathcal{F}' | B^{n+k-1}$, où B^{n+k-1} désigne, comme d'habitude, le squelette de dimension $n+k-1$ d'une décomposition cellulaire fixée de B. De $P' = PP''$ il en résulte que $f = P''f'$ est une section de $\mathcal{F} | B^{n+k-1}$, et, pour chaque $x \in B$, $f(x) = pf'(x)$.

L'obstacle à l'extension de f', $o(f')$, est un cocycle de B à coefficients dans $\pi_{n+k-1}(F')$. L'homomorphisme induit par $\rho p^\star$ entre $C^{n+k}(B, \pi_{n+k-1}(F'))$ et $C^{n+k}(B, H_k(F))$ applique $o(f')$ sur l'obstacle réduit $or(f)$ à l'extension de f. La classe de cohomologie de $or(f)$ sera appelée *classe caractéristique réduite de* $(\mathcal{F}, \mathcal{F}')$ et désignée par $cr(\mathcal{F}, \mathcal{F}')$. On a ainsi :

THÉORÈME 2. — *Dans les hypothèses du théorème* 1 *la classe caractéristique réduite* $cr(\mathcal{F}, \mathcal{F}')$ *est l'image par l'homomorphisme induit par* $\rho p^\star$ *de la classe caractéristique de Whitney-Steenrod de* $\mathcal{F}'$, $c(\mathcal{F}')$ *et* $cr(\mathcal{F}, \mathcal{F}')$ *est nulle si et seulement si* $c(\mathcal{F}') = 0$.

D'après le théorème 2 on peut interpréter $cr(\mathcal{F}, \mathcal{F}')$ comme l'obstacle qui s'oppose à l'existence d'une section de $\mathcal{F}$ qui est projection d'une section de $\mathcal{F}'$.

Soit g une section de $\mathcal{F} | B^{n+k-1}$ tel que $g | B^k$ est homotope à $f | B^k$. D'après la formule de Hopf, $or(f) - or(g) \sim 0$. En appliquant le théorème 2 on obtient le résultat suivant : *La condition nécessaire et suffisante pour que* g *se laisse*

étendre à une section de $\mathcal{F}$ est que $or(f) = 0$. Cette extension est projection d'une section g' de $\mathcal{F}'$.

Supposons, en particulier, que $F' = S^{n+k-1}$ et que $F'' = S^{k-1}$.

1° Si $k = 2$ et $k < n$, V^n est l'espace projectif complexe P_{2m-2}. On obtient un deuxième obstacle qui a été étudié par E. Kundert.

2° Si $k = 2$ et $k = n$, $V^2 = S^2$. G. Hirsch a analysé le deuxième obstacle qu'on obtient. On peut remarquer que dans ces deux cas $or(f) = o(f)$ puisque ρ est un isomorphisme.

3° Si l'on interprète S^2 comme un espace homogène O_4^+/O'_2 et si l'on remplace S^3 par O_4^+/O_3^+, en faisant des identifications convenables et en utilisant un revêtement, on peut retrouver un résultat de Ch. Ehresmann ([2]) sur les structures presque complexes.

4° Pour $n = k = 4$ et $n = k = 8$ on utilise les fibrations de Hopf, en remarquant que dans le deuxième cas $G'' = O_8^+$. Si $V^4 = S^4$ la considération de la suite $\pi_7(S^7) \to \pi_7(S^4) \to \pi_6(S^3) \to 0$ permet d'assurer que $p^\star$ a son noyau nul. On obtient un obstacle de troisième ordre. Si $V^8 = S^8$ on utilise un raisonnement analogue pour obtenir un obstacle du septième ordre.

MÉCANIQUE. — *Sur la distribution de probabilité de résistance d'une éprouvette et sur l'influence de ses dimensions.* Note (*) de M. **Marcel Davin**, présentée par M. Maurice Roy.

Appelons « élémentaire » une éprouvette de longueur l et de section S, dont la résistance x à un essai de compression ou traction est une variable aléatoire. Soit $Ep(p.q)$ l'éprouvette de section pS et de longueur ql; nous disons qu'elle comporte p éléments « en parallèle » et q « en série ». Pour un matériau parfaitement plastique Craemer a énoncé que la loi de la résistance de l'éprouvette $Ep(1.q)$ est la loi de la plus faible de q variables x indépendantes et que la loi de la résistance de l'éprouvette $Ep(p.q)$ est la loi de la somme des résistances de p éprouvettes $Ep(1.q)$.

La première assertion justifie l'adoption pour l'élément d'une des lois de distribution « de valeurs extrêmes » définies par Fisher et Tippett et appliquées à la résistance des matériaux principalement par Weibull et Gumbel. En particulier celle dont la fonction de répartition est $F(x) = 1 - e^{-\left(\frac{x}{x_1}\right)^K}$ conduit pour l'éprouvette $Ep(1.q)$ à

$$F_q(x) = 1 - e^{-\left(\frac{x}{x_q}\right)^K}, \qquad \text{avec} \quad x_q = x_1 q^{-\frac{1}{K}}.$$

([2]) *International Congress of Mathematicians*, 1950, U. S. A., p. 412-419.

(*) Séance du 12 octobre 1953.

La forme mathématique est inchangée, seul un paramètre a été modifié. La dispersion qui ne dépend que de K est inchangée et la résistance moyenne diminue avec q d'autant plus vite que la dispersion est plus grande.

Cette loi, beaucoup moins favorable que celle de Gauss pour les faibles valeurs, qui intéressent la sécurité, paraît bien mieux confirmée par l'expérience. Voici par exemple un test : x_m étant la plus faible résistance expérimentale trouvée dans une série homogène de n éprouvettes, Pr est la probabilité pour que, dans la loi ajustée, la plus faible résistance soit au plus égale à x_m. Nous avons évalué en comparaison Pr', probabilité évaluée de la même façon dans une loi normale ajustée. Nous avons obtenu les valeurs suivantes. Les Pr se répartissent correctement entre 0 et 1, les Pr' sont très faibles.

N° de la série	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
Nombre d'éprouvettes	160	953	80	80	160	80	80	570	142
$Pr = 1 - e^{-n\left(\frac{x_m}{x_1}\right)^K}$	0,97	0,13	0,18	0,46	0,24	0,53	0,86	0,41	0,0054
Pr'	0,63	0,0003	0,005	0,07	0,015	0,07	0,60	0,004	$7,10^{-7}$

Les énoncés de Craemer appellent toutefois une réserve. La résistance moyenne de l'éprouvette $Ep(p.1)$ est la même que celle de l'élément, avec une dispersion réduite dans le rapport $p^{-1/2}$. La résistance moyenne de $Ep(p.q)$ serait la même que celle de $Ep(1.q)$. Or de $Ep(p.1)$ à $Ep(p.q)$ la diminution de la moyenne devrait être plus petite que de l'« élément » à $Ep(1.q)$ en raison de la dispersion plus faible.

La contradiction se résout si l'on tient compte de la transmission latérale des efforts. Considérons le cas p grand et $q = 2$. Supposons que les éléments travaillant en parallèle soient alignés (on a donc une portion de voile plan) et admettons que chaque élément supporte dans sa section moyenne tout l'effort dont il est capable mais sous les réserves suivantes :

1° L'ensemble des efforts doit satisfaire aux conditions d'équilibre.

2° L'effort transmis latéralement, d'un élément de rang i de la bande supérieure à celui de rang $i+1$ ou $i-1$ de la bande inférieure, ne peut en valeur absolue dépasser un certain maximum M.

Soit X_{1i} (resp. X_{2i}) l'effort supporté effectivement par l'élément de rang i dans la bande 1 (resp. 2). L'effort transmis latéralement T_i de l'élément 1_i à l'élément 2_{i+1} est $\sum_{i=1}^{i}(X_{1.i} - X_{2.i})$. Tant que cela est compatible avec $|T_i| < M$ nous admettons que les $X_{1.i} X_{2i}$ sont égaux aux résistances respectives $x_{1.i} x_{2i}$ des éléments qui les supportent; lorsque $|\Sigma(x_{1.i} - x_{2.i})|$ devient supérieur à M nous admettons que l'un des $X_{1.i}$, X_{2i}, s'abaisse au-dessous de la résistance limite correspondante de façon à ramener $|\Sigma(X_{1.i} - X_{2i})|$ à la valeur M. La « résistance inutilisée » est $|X_{1.i} - x_{1i}|$.

Les T_i sont alors des variables aléatoires ayant des probabilités finies m_i

pour + M et — M et une distribution continue symétrique entre ces extrêmes. La loi de T_{i+1} se déduit de celle de T_i par

$$g_{i+1}(T_{i+1}) = m_i f(T_{i+1} + M) + \int_{-M}^{+M} g_i(T_i) f(T_{i+1} - T_i)\, dT_i + m_i f(T_{i+1} - M),$$

$$m_{i+1} = m_i F(0) + \int_{-M}^{+M} g_i(T_i)[1 - F(M - T_i)]\, dT_i + m_i[1 - F(2M)];$$

z étant la différence $x_1 - x_2$, $f(z)$ sa loi de densité de probabilité qui est symétrique et $F(z)$ la « loi de répartition » correspondante.

On démontre que si $g(T)$ et m est la solution du système intégral formé par : $g_{i+1}(T) = g_i(T)$ et $m_{i+1} = m_i$ les fonctions successives g_i tendent vers g et les m_i vers m.

Si z suit une *première loi de Laplace* $f(z) = (\lambda/e)e^{-\lambda|z|}$ on a

$$g(T) = \frac{\lambda}{2(M\lambda + 1)} \qquad \text{et} \qquad m = \frac{1}{2(M\lambda + 1)}.$$

Dans les autres cas, on peut, à partir de ce résultat, déterminer $g(T)$ par une méthode d'approximations successives.

L'espérance mathématique de la « résistance inutilisée » est pour chacune des deux bandes et par élément

$$m\int_{-\infty}^{0} - z f(z)\, dz + \int_{-M}^{+M} \Phi(T) g(T)\, dT + m\int_{-\infty}^{-2M} (-z - 2M) f(z)\, dz,$$

avec $\Phi(T) = \int_{-\infty}^{-T-M} (-z - T - M) f(z)\, dz$. Dans le cas de la première loi de Laplace on trouve $1/[2\lambda(1 + M\lambda)]$ (l'écart quadratique moyen est $\sqrt{2}/\lambda$).

Si comme dans le Mémoire de Craemer, nous considérions la résistance unitaire de Ep (p.2) comme la moyenne de celles des Ep (1.2) l'espérance mathématique de la « résistance inutilisée » serait la moitié de celle de $|z|$ c'est-à-dire, si z suit une première loi de Laplace, $1/2\lambda$. Cela revient à faire $M = 0$. Si au contraire nous considérons la résistance unitaire de Ep (p.2) comme la plus faible de celles des deux bandes Ep (p.1) il n'y a pas de résistance inutilisée, ce qui revient à faire $M = \infty$.

MÉCANIQUE PHYSIQUE. — *Mécanisme de formation de l'arête rapportée dans la coupe des métaux.* Note de MM. **Paul Bastien** et **Michel Weisz**, présentée par M. Albert Portevin.

Dans la coupe des métaux, on distingue trois types de copeaux : discontinu, continu à arête rapportée, continu apparaissant à des vitesses croissantes. Les auteurs ont cherché à préciser les modalités et les causes physiques de la for-

mation de l'arête rapportée dans le cas de l'acier doux (C % = 0,15; Mn % = 0,7; Cr % = 1; Mo % = 0,2).

L'étude de la transmission de l'effort de coupe à travers le copeau conduit à admettre que la limite élastique au cisaillement du copeau a été élevée par l'écrouissage jusqu'à la valeur de la contrainte S_s dans le plan de cisaillement, comme dans un essai de traction ordinaire.

Mais l'état élastique du copeau est toujours perturbé par l'élévation relative de température $\theta_c - \theta_s$ (θ_c, température de frottement; θ_s, température de cisaillement) dans la zone de frottement. Il en résulte que :

1° La limite élastique est abaissée. Les micrographies de copeaux montrent toujours un écoulement plastique important ([1]) ou déformation secondaire, dans une zone avoisinant la surface où l'outil a frotté.

2° La contrainte critique de rupture par cisaillement est modifiée de façon variable avec la température.

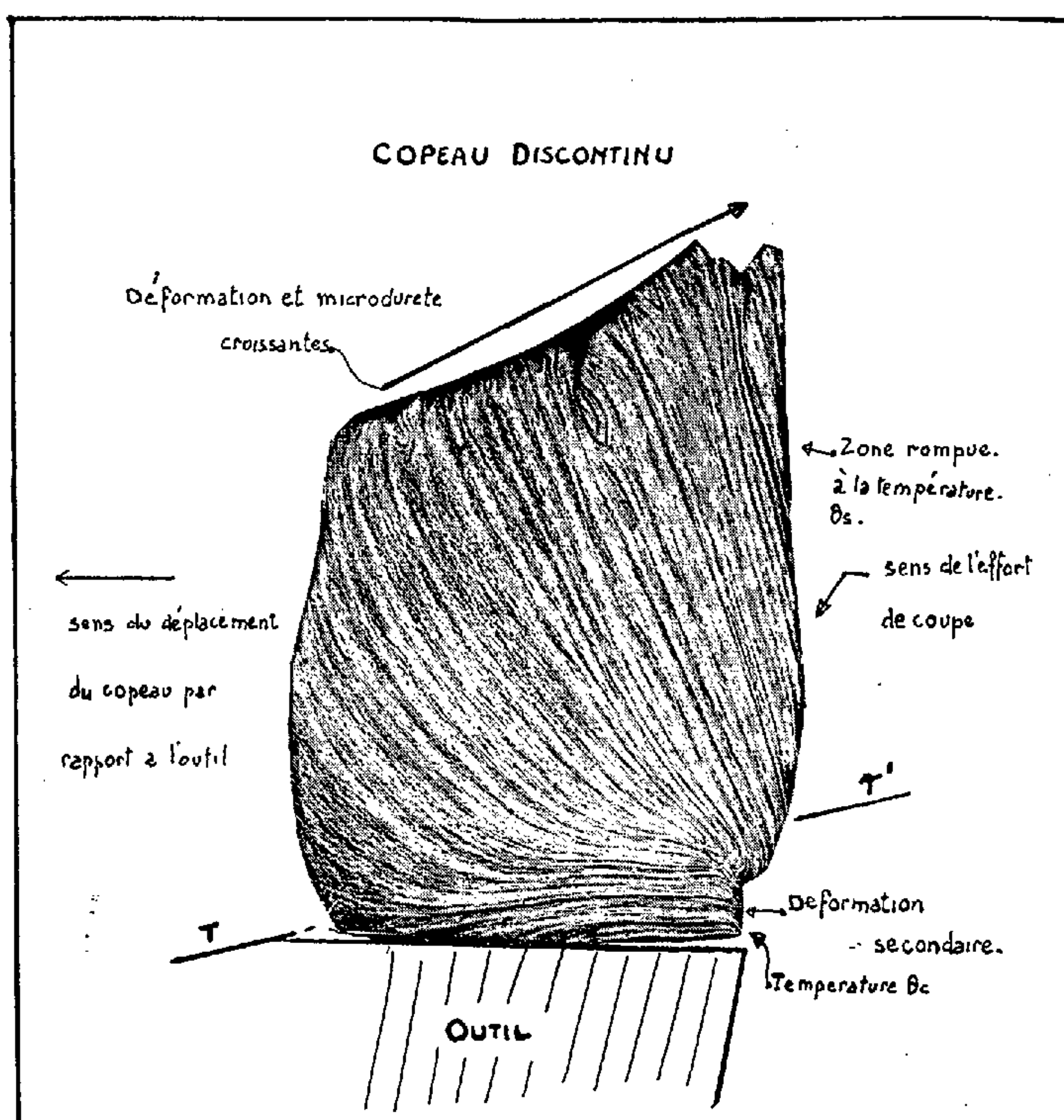


Fig. 1.

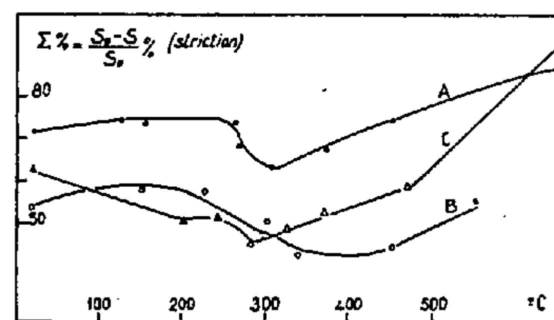


Fig. 2.

En particulier, une micrographie de copeau discontinu permet d'observer une déformation secondaire importante préfigurant morphologiquement l'arête rapportée (*fig.* 1). Si la contrainte de rupture par cisaillement dans un plan TT'

([1]) A. PORTEVIN et P. BASTIEN, *Comptes rendus*, **211**, 1940, p. 543 et *Rev. de Métall.*, **38**, 1941, p. 165, 184.

devient, du fait d'une baisse de la capacité de déformation à la température locale, inférieure à la contrainte transmise, on aura rupture et apparition d'une arête autonome.

Pour en préciser les modalités, les auteurs ont :

1° déterminé les températures θ'_c et les vitesses V' d'apparition de l'arête rapportée dans le cas de l'acier précité et de trois structures de modules d'écrouissage *n* différents. Les résultats sont indiqués par le tableau :

	Traitement.	Dureté.	*n*.	V'(m/mn).	θ'_c(°C).
A.	Trempé à l'eau, revenu 650°C.....	285	0,12	7	240
B.	Recuit à 1000°....................	175	0,25	8	230
C.	Trempé à l'eau, revenu 450°C.....	360	0,05	3	175

2° fait des essais de traction à grande vitesse et température variable et tracé les courbes striction-température $[\Sigma\,\%\,(\theta)]$ (*fig.* 2) caractérisant la ductilité du métal. On constate que, dans les trois cas, θ'_c correspond à $(\Delta\Sigma\,\%/\Delta\theta) < 0$.

De plus, dans les cas A et B, pour $V < V'$ et $\theta_c < \theta'_c$ on a $\Delta\Sigma\,\%/\Delta\theta) > 0$ et ceci correspond à un régime de copeaux discontinus. En effet, θ_s est inférieur à θ_c, donc $\Sigma\,\%\,(\theta s) < \Sigma\,\%\,(\theta c)$ et sous la sollicitation croissante qu'indique la micrographie (*fig.* 1) et la microdureté, la zone de cisaillement cédera et le copeau sera discontinu.

Influence du mode de sollicitation. — L'adiabaticité des déformations du copeau est une fonction croissante de la vitesse de coupe. Zener ([2]) a montré que, dans un essai adiabatique, la courbe reliant la contrainte de cisaillement à la déformation ε présentait un maximum pour une valeur ε_c au delà de laquelle une déformation homogène devient instable. On peut caractériser la susceptibilité à la déformation hétérogène par $\Sigma'\,\% = (S - S_d)/S$ (S, surface totale de la striction, S_d, surface de la décohésion). $\Sigma'\,\%$ est en raison inverse de ε_c et, d'autre part, ε_c est en raison directe du module d'écrouissage *n* déterminé par un essai isotherme. Cette notion permet de préciser celle de la fragilité, génératrice de l'arête rapportée et de montrer que les vitesses V' sont en raison directe du module d'écrouissage *n* (*cf.* tableau).

En résumé, compte tenu de la répartition des contraintes qu'impose une géométrie d'outil donnée, l'arête rapportée apparaît due à une rupture de cisaillement d'un certain volume du copeau, à une température θ, où le matériau présente une tendance accrue à la déformation hétérogène. Sa dureté est de 1,5 à 2,5 fois plus grande que celle du métal usiné (dans le cas C, elle peut atteindre 700 unités Knoop). Dès son apparition, elle fonctionne comme un véritable outil rapporté au premier mais de pente d'affûtage plus grande et provoquera donc une diminution des efforts de coupe et de la déformation du copeau.

([2]) *Fracturing of metals* p. 18, American Society for metals, Cleveland, 1948.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Résolution des équations de perturbation.* III. *Expression des constantes de transition.* Note (*) de M. **Michel Fabre de la Ripelle**, présentée par M. Louis de Broglie.

Dans une précédente Note ([1]) nous avons explicité les formes que doivent prendre les probabilités de transition successive pour un système physique, si l'on admet que ces transitions se font pour une suite d'états observables. Ces probabilités dépendent de constantes de transition λ, fonctions de paramètres q décrivant les états successifs du système. La solution des équations de perturbation va nous permettre de retrouver ces formes et d'exprimer les constantes λ en fonction de la matrice de perturbation. La solution des équations de perturbation rangées par ordre de succession des transitions au cours du temps nous fournit l'expression ([2]).

$$\alpha_{0p}(m_p;\, s) = \frac{1}{\nu_p - i[s + \omega_p(m_p;\, s)]} \sum_{p-1 \neq m_p} \cdots \sum_{1 \neq m_0},$$

$$\frac{\langle m_p \,|\, \mathcal{H}_{p-1.p} \,|\, m_{p-1} \rangle \langle m_{p-1} \,|\, \mathcal{H}_{p-2,p-1} \,|\, m_{p-2} \rangle \ldots \langle m_1 \,|\, \mathcal{H}_{01} \,|\, m_0 \rangle}{[\nu_{p-1} - i(s + \omega_{p-1})][\nu_{p-2} - i(s + \omega_{p-2})] \ldots [\nu_0 - i(s + \omega_0)]}.$$

L'image de $|a_{op}(m_p;\, t)|^2$ est donnée par l'intégrale :

$$\Pi_0^p(m_p;\, s) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \alpha_{0p}\left(m_p;\, \frac{s}{2} + i\eta\right) \overline{\alpha_{0p}\left(m_p;\, \frac{s}{2} - i\eta\right)}\, d\eta.$$

où la barre supérieure indique l'imaginaire conjugué, sauf en ce qui concerne la variable $(s/2) - i\eta$.

La signification de Π_0^p se présente d'une manière plus compliquée que celle des amplitudes α_{op} correspondantes. α_{op} représente l'image de l'amplitude a_{op} de l'état $(p,\, m_p)$ lorsque le système est passé par $m - 1$ états intermédiaires, avec ou sans conservation de l'énergie.

Le produit $\alpha_{op}\overline{\alpha_{op}}$ se présente sous la forme :

$$\alpha_{op}\left(m;\, \frac{s}{2} + i\eta\right) \overline{\alpha_{op}\left(m;\, \frac{s}{2} - i\eta\right)}$$

$$= \frac{1}{(\eta + \nu_0)^2 + \left[\frac{s}{2} + \omega(m_0)\right]^2} \, \frac{1}{(\nu + \eta)^2 + \left[\frac{s}{2} + \omega(m)\right]^2}$$

$$\times \sum_{m_1 \ldots m_{p-1}} \sum_{m'_1 \ldots m'_{p-1}} \frac{\langle m \,|\, \mathcal{H} \,|\, m_{p-1} \rangle \ldots \langle m_1 \,|\, \mathcal{H} \,|\, m_0 \rangle}{\left[\nu_{p-1} + \eta - i\left(\frac{s}{2} + \omega_{p-1}\right)\right] \cdots \left[\nu_1 + \eta - i\left(\frac{s}{2} + \omega_1\right)\right]}$$

$$\times \frac{\overline{\langle m \,|\, \mathcal{H} \,|\, m'_{p-1} \rangle} \ldots \overline{\langle m'_1 \,|\, \mathcal{H} \,|\, m_0 \rangle}}{\left[\nu'_{p-1} + \eta + i\left(\frac{s}{2} + \omega'_{p-1}\right)\right] \cdots \left[\nu'_1 + \eta + i\left(\frac{S}{2} + \omega'_1\right)\right]}.$$

(*) Séance du 12 octobre 1953.

([1]) *Comptes rendus*, **236**, 1953, p. 459.

([2]) *Comptes rendus*, **234**, 1952, p. 412.

Dans cette double somme il nous faudra envisager à part les termes où deux états (m_i) et (m'_i) sont identiques, lorsqu'une telle éventualité se présentera nous dirons que nous avons une réduction.

Si nous groupons maintenant ensemble les termes possédant le même nombre de réductions, nous pourrons décomposer $\Pi''_0(m;\,S)$ de la manière suivante :

$$\Pi''_0(m;\,s) = \Pi''_{0\,0}(m;\,s) + \Pi''_{0,1}(m;\,s) + \ldots + \Pi''_{0,p-1}(m;\,s)$$

où $\Pi''_{0,j}(m;\,s)$ représente les termes ou il y a j réductions.

Pour chaque réduction il apparaîtra au dénominateur une expression de la forme :

$$(\nu_i + \eta)^2 + \left(\frac{s}{2} + \omega_i\right)^2$$

expression qui, (compte tenu des hypothèses), possède un maximum très aigu lorsque $(\nu_i + \eta) \sim 0$. Nous avons vu (*cf.* 1), la nécessité d'admettre que l'ensemble des énergies des états non perturbés peut être assimilé à un ensemble continu, les sommations $\sum_{m_p}$ se transforment alors en intégrales

$$\sum_{q_p} \int_{(\nu_p^0)} \rho(q_p,\,\nu_p^0)\,d\nu_p^0$$

où $\rho(q_p,\,\nu_p^0)$ représente la densité des états d'énergie au voisinage de l'état $(q_p,\,\nu_p^0)$.

Dans la résolution apparaîtra des termes de la forme

$$\int_{(\nu_p^0)} \frac{F\left(q_p,\,\nu_p;\,\frac{s}{2} \pm i\eta\right)}{(\nu_p + \eta)^2 + \left(\frac{s}{2} + \omega_p\right)^2}\,\rho(q_p,\,\nu_p^0)\,d\nu_p^0.$$

Nous admettrons que seul le voisinage de $(\nu_p + \eta) \sim 0$ apportera une contribution appréciable à l'intégrale, et que de plus, le numérateur de l'intégrant est une fonction lentement variable de ν_p^0.

Si nous utilisons de plus le fait que la sommation sur η entre $-\infty$ et $+\infty$ ne nous donnera de contribution appréciable que dans le voisinage de $(\eta + \nu_0) \sim 0$, on voit que chaque réduction fera apparaître, après sommation sur l'énergie, un terme de la forme

$$\sum_{q_j} \frac{2\pi}{s + 2\omega_j\left(q_j,\,\nu_0;\,\frac{s}{2} - i\nu_0\right)} \langle m_{j+1} | \mathcal{H} | q_j,\,\nu_0 \rangle \overline{\langle m'_{j+1} | \mathcal{H} | q_j,\,\nu_0 \rangle},$$

ω_j étant une fonction très lentement variable de s, chaque réduction fera apparaître un terme de la forme cherchée [1].

L'image de la probabilité de trouver le système dans un état (m) après $n - 1$ transitions intermédiaires sera donnée par :

$$\Pi_{0n}(m;\,s) = \sum_{p=n+1}^{+\infty} \Pi''_{0,n-1}(m;\,s)$$

et les constantes de décroissance $\lambda_{p,p+1}(q_p)$ auront alors pour expression, en identifiant les formes ainsi obtenues avec les formes mathématiques données précédemment (1)

$$\lambda_{p,p+1}(q_p) = 2\pi \sum_{q_{p+1} \neq q_p} \mathcal{H}_{p,p+1}\left(q_p, \nu_0; q_{p+1}, \nu_0; \frac{s}{2} - i\nu_0\right),$$
$$\mathbf{H}_{p+1,p}(q_{p+1}, \nu_0; q_p, \nu_0)\,\rho(q_{p+1}, \nu_0 - \nu_p^{(1)} - \nu_p^{(2)}) \qquad (s \sim 0).$$

ULTRASONS. — *Effets dépolymérisants de la cavitation de vapeur ultrasonore sur une solution soumise à une tension électrique.* Note (*) de M. **Pierre Renaud** et de Mme **Lucienne Renaud**, présentée par M. Paul Pascal.

Une solution pyridique de polyméthacrylate de méthyle (plexiglas) qui reste inaltérée sous l'effet des seuls ultrasons, se dépolymérise lorsque s'y ajoute une tension électrique E. Ceci démontre et le rôle électromoteur du gaz dans la « cavitation de gaz », et le rôle essentiel des étincelles dans les effets chimiques de ce mode usuel de cavitation.

1. *Pyridine pure.* — La pyridine pure (Py) reste inaltérée par ultrasonnation (1 Mc/s et 2,5 watts/cm^2). Mélangée à l'eau elle brunit en donnant des goudrons et dégage une odeur de carbylamine, qui révèle une coupure de l'hétérocycle entre les carbones α et β, différente de l'ozonolyse qui donne de la formamide et du glyoxal.

L'un de nous a déjà attribué (1) cette transformation à l'action des micro-étincelles de la cavitation de gaz, car l'électrolyse par étincelles donne les mêmes produits brunâtres.

Nous avons donc cherché à transformer la pyridine pure, en remplaçant le rôle électromoteur de l'air dissous dans les mélanges eau-pyridine, par une tension électrique régnant entre deux électrodes de platine immergées, entre lesquelles une tension E de 1 600 V/cm était maintenue par un redresseur.

Après avoir vérifié que le champ électrique seul n'altère pas la pyridine, on constate que l'addition de la vibration ultrasonore la fait jaunir. L'explication suivante est donc plausible : les ultrasons créent des cavités, dans le vide relatif desquelles la pyridine se vaporise. Cette vapeur contient des traces d'ions dissous dans la pyridine, bon solvant de nombreux sels métalliques. Sous l'effet du champ E un arc électrique éclate et donne des produits analogues à ceux des étincelles engendrées par la cavitation de gaz dans les solutions aqueuses. La tension continue E remplace le gaz dans le rôle électromoteur qu'il joue à chaque période, pendant une fraction de la phase d'expansion.

2. *Effet d'un traitement combiné : ultrasons + champ électrique sur une solution pyridique de polyméthacrylate de méthyle.* — Il doit donc être possible de dégrader

(*) Séance du 12 octobre 1953.

(1) P. Renaud, *J. Chim. Phys.*, 48, 1950, p. 338.

un haut polymère dissous dans la pyridine. Une solution presque saturée de polyméthacrylate de méthyle à 1,33 %, contenant en plus 0,10 % d'oxyde de butyle qui est un des gaz inhibiteurs des effets chimiques de la cavitation de gaz, ne s'altère que sous l'action simultanée des ultrasons et du champ E. Elle brunit et sa viscosité baisse rapidement : de 50 % en 10 minutes. Pour montrer le rôle essentiel du champ E, deux dépolymérisations ont été effectuées avec $E_1 = 1\,600$ V et $E_2 = 800$ V. Le tableau ci-joint donne les temps d'écoulement θ correspondants de la solution en fonction du temps de traitement t, ce temps θ déterminant la viscosité mesurée par un viscomètre de Baume.

t (mn)........	0	10	20	30	60	70	120	150	180	∞
$\theta_1(s)$.........	$\theta_0 = 600$	328	–	170	–	83	–	73	–	$\Theta_1 = 73$
$\theta_2(s)$.........	$\theta_0 = 585$	–	440	–	310	–	219	–	205	$\Theta_2 = 180$

Les dépolymérisations sous les tensions E_1 et E_2 sont représentables en coordonnées semi-logarithmiques par les deux droites D_1 et D_2

$$(D_1)\qquad \log(\theta_1 - \Theta_1) = \log(\theta_0 - \Theta_1) - K_1 t,$$

$$(D_2)\qquad \log(\theta_2 - \Theta_2) = \log(\theta_0 - \Theta_2) - K_2 t.$$

Il faut donc conclure à une réaction du premier ordre excluant un mécanisme d'entrechocs des macromolécules, proposé par Schmid ([2]), car alors la réaction serait au moins du deuxième ordre.

Les entrechocs du polyméthacrylate de méthyle avec la pyridine, qui s'accommoderaient du premier ordre, sont exclus par le rôle de E. Non seulement la constante de vitesse K est une fonction croissante de E, mais encore le stade final de dépolymérisation Θ, comme le montrent les relations

$$K_2 = 0{,}580\,K_1, \qquad \Theta_2 = 2{,}46\,\Theta_1,$$

$$B_1 = \frac{\theta_0 - \Theta_1}{\theta_0} = 88\,\%, \qquad B_2 = \frac{\theta_0 - \Theta_2}{\theta_0} = 67{,}5\,\%,$$

d'où la relation entre les rendements $B_2 = 0{,}765\,B_1$

ÉLECTRICITÉ. — *La mobilité des ions dans l'air aux pressions élevées.* Note de MM. **Nadime Wadjih** et **Jean Grosvalet**, présentée par M. Eugène Darmois.

En nous basant sur les propriétés du champ ionisé cylindrique, nous avons étudié la variation de la mobilité K des ions négatifs dans l'air sous diverses pressions supérieures à la pression atmosphérique.

Considérons l'unité de longueur d'une cellule ionisante formée de deux cylindres coaxiaux. Le fil intérieur (rayon r_0) est relié à la haute tension néga-

([2]) *Voir* L. Bergmann, *Der Ultraschall*, S. Hirzel, Zurich, 1949, p. 578.

tive, le cylindre extérieur (rayon R), est relié à la terre à travers l'appareil de lecture de courant i.

Le champ ionisé E en un point M(r) de l'espace cylindrique peut être exprimé respectivement de deux manières différentes soit par la méthode Pauthenier [1]

$$E = \left(\frac{2i}{K} + \frac{C^2}{r^2}\right)^{\frac{1}{2}} \tag{1}$$

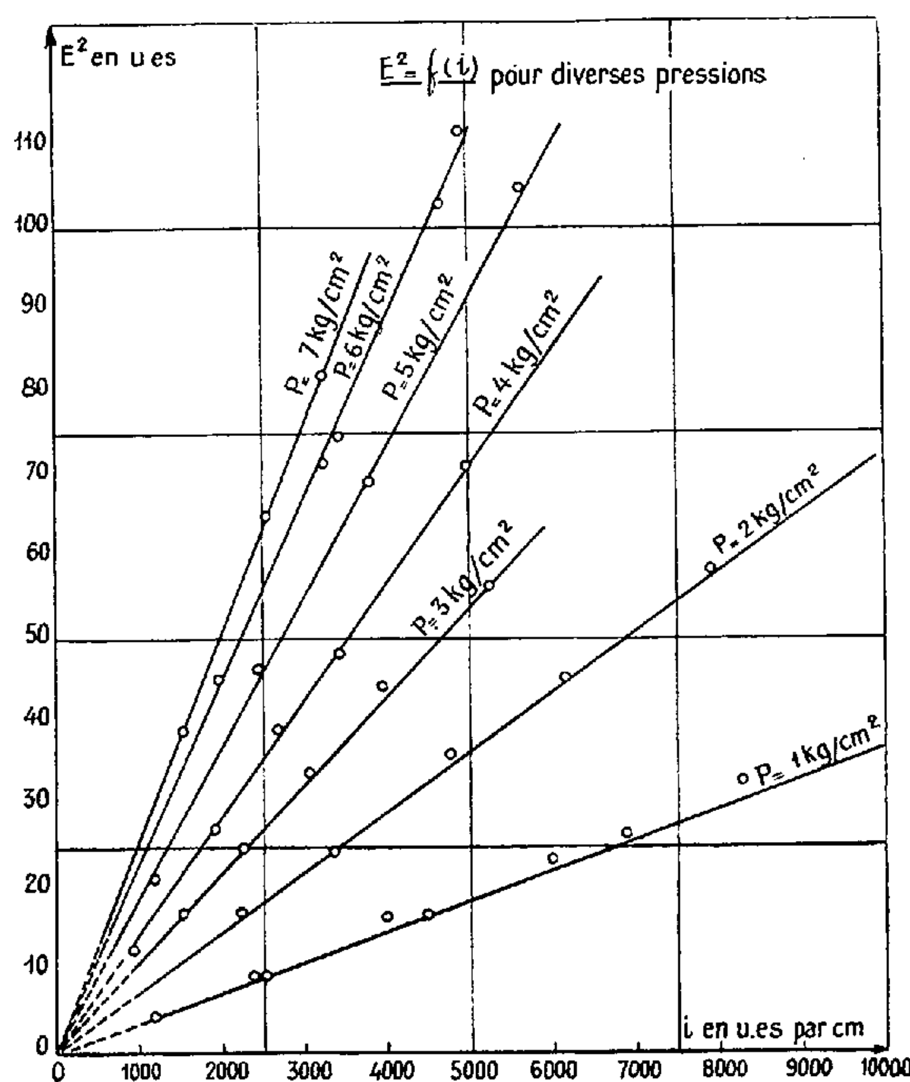
où la constante C dépend de la tension appliquée, donc de i ; soit à partir d'un calcul, que nous avons effectué, basé sur la méthode de Deutsch reprise par Popkov [2]

$$E = \left| \frac{2i}{K} \frac{r^2 - r_0^2}{r^2} + \frac{r_0^2 E_{r_0}^2}{r^2} \right|^{\frac{1}{2}} \tag{2}$$

E_{r_0} étant la valeur du champ ionisé à la surface du fil. Les expressions (1) et (2) conduisent, lorsque r prend des valeurs suffisamment grandes, à une expression unique

$$E^2 = \frac{2i}{K} \tag{3}$$

le diagramme (E^2, i) étant une droite G passant par l'origine et de pente $2/K$.



Dans notre montage, les rayons sont R = 100 mm, $r_0 = 0{,}05$ mm. Le cylindre (R) est pourvu de deux cylindres de garde coaxiaux.

---

(1) M. PAUTHENIER et MALLARD, *Comptes rendus*, 189, 1929, p. 635 et 845.

(2) *Electritchestvo*, n° 1, 1949, p. 32-48.

Pour chaque pression P d'air sec, mesurée à 20° C, nous déterminons la droite G par une série de valeurs i (*figure*). Les valeurs correspondantes de E sont elles-mêmes mesurées par la pente de la courbe $V = f(r)$ au moyen de la sonde incandescente (*loc. cit.*).

$$E = \frac{V_r}{R - r}$$

Nous obtenons les résultats suivants : les droites G (prolongées) passent toutes par l'origine

P.	K.	K. P.	P.	K.	K. P.
1..........	1,82	1,82	5..........	0,366	1,83
2..........	0,919	1,84	6..........	0,299	1,79
3..........	0,622	1,86	7..........	0,264	1,85
4..........	0,469	1,87			

K. P. moyen · 1,83.

P est donnée en kg/cm², K en cm/s par V/cm.

Les résultats obtenus au cours de ce travail nous ont permis accessoirement d'examiner comment varie la puissance électrique nécessaire pour obtenir un champ ionisé d'une valeur donnée en fonction de la pression, ceci en vue d'une application éventuelle aux machines électrostatiques à transport de particules (Principe Pauthenier). Nous avons constaté par exemple que pour produire un champ de 9 u. é. s. il faut à la pression atmosphérique une puissance de 29 watts par mètre de fil ionisant alors qu'à la pression de 7 kg/cm², cette puissance n'est plus que de 4 watts par mètre.

ÉLECTRICITÉ. — *Détermination de la pente de la caractéristique d'un tube électronique par différentiation de son courant anodique par rapport au temps.* Note de M. **Roland Counord**, présentée par M. Eugène Darmois.

La « pente différentielle » d'un tube électronique, c'est-à-dire le quotient $S = dI_p/dV_g$ des variations élémentaires du courant de plaque I_p et de la tension V_g de la grille de commande, peut se déterminer en régime dynamique en utilisant les appareils différentiateurs dont le principe a été donné par J. Rateau (1); il suffit en effet d'obtenir que la tension de commande V_g soit une fonction linéaire du temps.

A cet effet, la grille du tube dont on veut déterminer la pente est attaquée par la partie montante de la tension en dent de scie provenant d'un oscillateur à relaxation composé, pour avoir une bonne linéarité, d'un thyratron commandé par une pentode série. Le courant anodique du tube traverse un circuit

(1) *Revue générale d'Électricité*, 60, 1951, p. 451-460.

de différentiation; la tension obtenue aux bornes de ce dernier est envoyée, après amplification linéaire, sur les plaques de déviation verticale d'un oscillographe cathodique dont le balayage est assuré par l'oscillateur à relaxation.



Fig. 1.

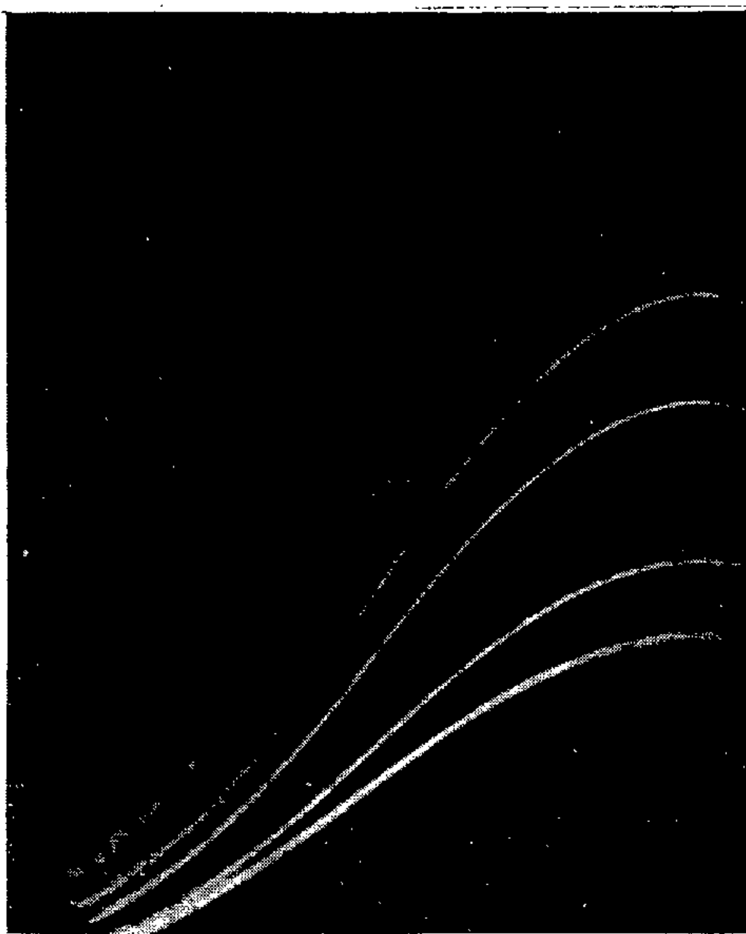


Fig. 2.

Voici quelques uns des enregistrements obtenus :

Les figures 1 et 2 représentent respectivement le faisceau des caractéristiques

et le faisceau de pente relatives à un tube 6C5 ; ces courbes ont été enregistrées à l'aide d'un commutateur tournant faisant varier la résistance du circuit de plaque. Les différentes courbes, à partir de la plus basse, ont été obtenues avec les résistances suivantes : 0, 500, 1 000, 2 000, 3 500 et 5 000 Ω.

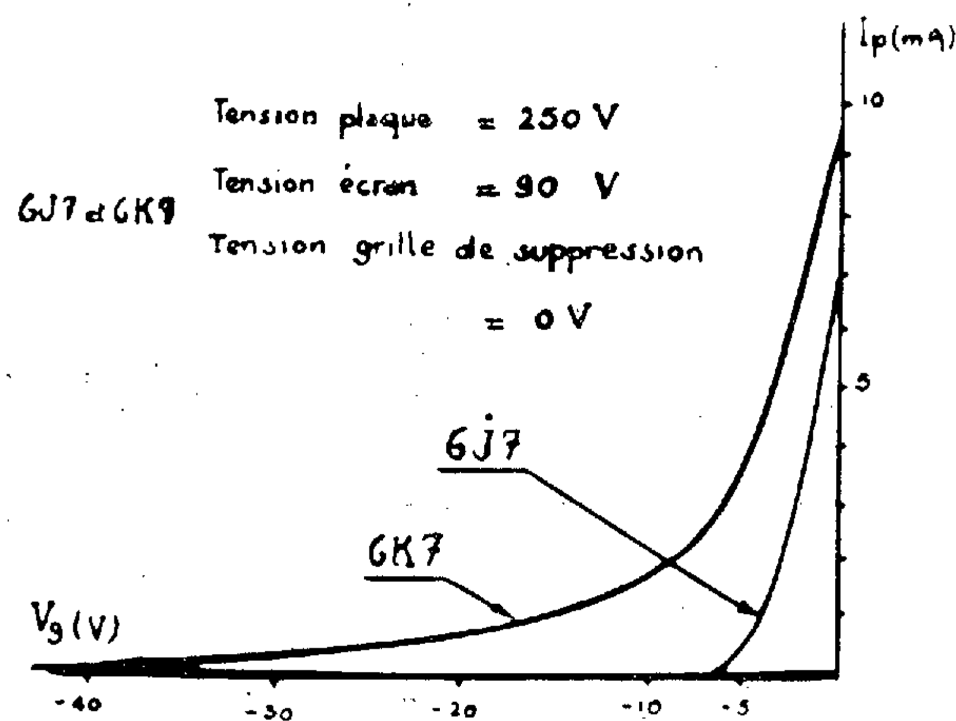


Fig. 3.

Les enregistrements peuvent être étalonnés par comparaison avec un tube de pente connue, qu'on peut faire travailler sur une partie rectiligne de sa caractéristique. Par différentiation du courant de plaque, on obtient une horizontale dont l'ordonnée correspond à la pente du tube au point du fonctionnement, ce qui fixe l'échelle des ordonnées.

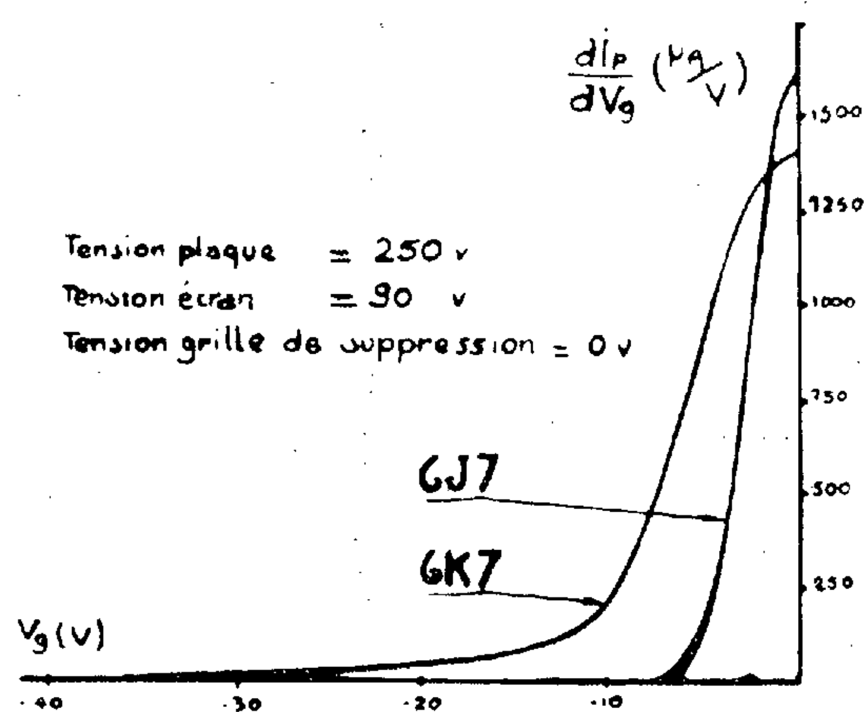


Fig. 4.

Les figures 3 et 4 représentent les caractéristiques et les pentes de deux pentodes similaires, mais dont l'une (6 K 7) est à grand recul de grille, alors que l'autre (6 J 7) est à coupure brusque.

ÉLECTRONIQUE. — *L'émission électronique provoquée par l'impact d'ions sur des cibles de molybdène et de carbone.* Note (*) de M. **Georges Philbert**, présentée par M. Frédéric Joliot.

L'émission électronique provoquée par l'impact d'ions d'une énergie de quelques kiloélectron-volts sur une surface métallique a fait l'objet de divers travaux. La plupart d'entre eux concernent des ions monoatomiques (Li^+, K^+, Ne^+) ([1]), ([2]) ou des ions polyatomiques simples (H_2^+, D_2^+) ([3]), ([4]).

Au cours d'un travail effectué en 1951, nous avons étendu le champ des recherches à des ions provenant de l'ionisation ou de la rupture de molécules plus complexes (CO_2^+, molécules organiques). Ces ions étaient séparés à l'aide d'un spectromètre de masse ([5]) et recueillis sur une cible collectrice C devant laquelle était placée une électrode G en forme de grille au potentiel V_G (*fig.* 1).

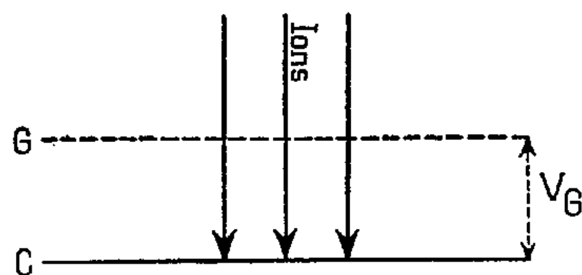


Fig. 1. — Cible collectrice.

Le courant mesuré est la somme du courant d'ions I_i et du courant I_e des électrons quittant la grille et non ramenés vers C par le champ dû à la différence de potentiel V_G. Si V_G a une valeur négative assez élevée, tous les électrons sont rappelés vers C et $I_e = 0$. La forme de la courbe $I_i + I_e = f(V_G)$ permet de déterminer la répartition énergétique des électrons émis. L'emploi de grilles « d'opacités » différentes a montré que l'émission secondaire due au métal les constituant ne joue aucun rôle perturbateur.

Deux types de cibles ont été employés : des cibles de molybdène et des cibles de graphite colloïdal (constituées par une couche d'aguagag déposée sur un support de molybdène). Les unes et les autres n'ont pas subi d'opération spéciale de dégazage. Les ions dont les énergies étaient comprises entre 1 et 2 keV les frappaient sous une incidence de 90°.

De l'ensemble des résultats se dégagent les conclusions suivantes :

1° Le nombre δ d'électrons émis par ion incident et leur répartition énergétique ne dépendent pas de la nature de la cible (graphite ou molybdène).

(*) Séance du 12 octobre 1953.

([1]) W. Ploch, *Z. Physik*, **130**, 1951, p. 174.

([2]) Gouchet, *Comptes rendus*, **235**, 1952, p. 944.

([3]) M. Healea et E. L. Chaffee, *Phys. Rev.*, **49**, 1936, p. 925.

([4]) M. Healea et C. H. Houtermans, *Phys. Rev.*, **58**, p. 194.

([5]) G. Philbert, *J. Phys. Rad.*, **13**, 50 A, 1952 ; et aussi *Thèse*, Paris, 1953.

2° La répartition énergétique des électrons secondaires est donnée sur la figure 2. Elle est indépendante de la nature de l'ion incident et de son énergie.

3° La valeur de δ croît avec l'énergie eV des ions incidents dans le domaine 1 à 2 keV. La progression est moins rapide que celle correspondant à une loi linéaire. Elle ne paraît pas pouvoir s'exprimer sous une forme algébrique simple (*fig.* 3).

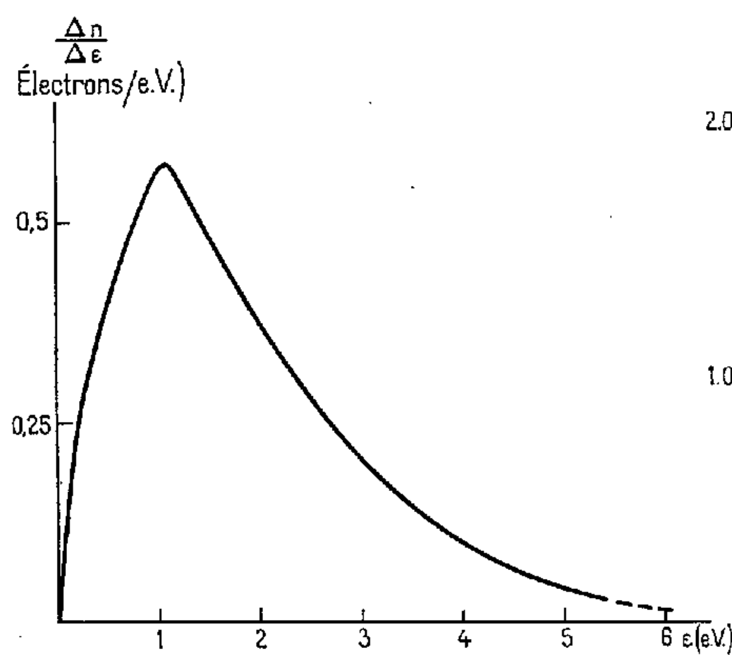


Fig. 2.

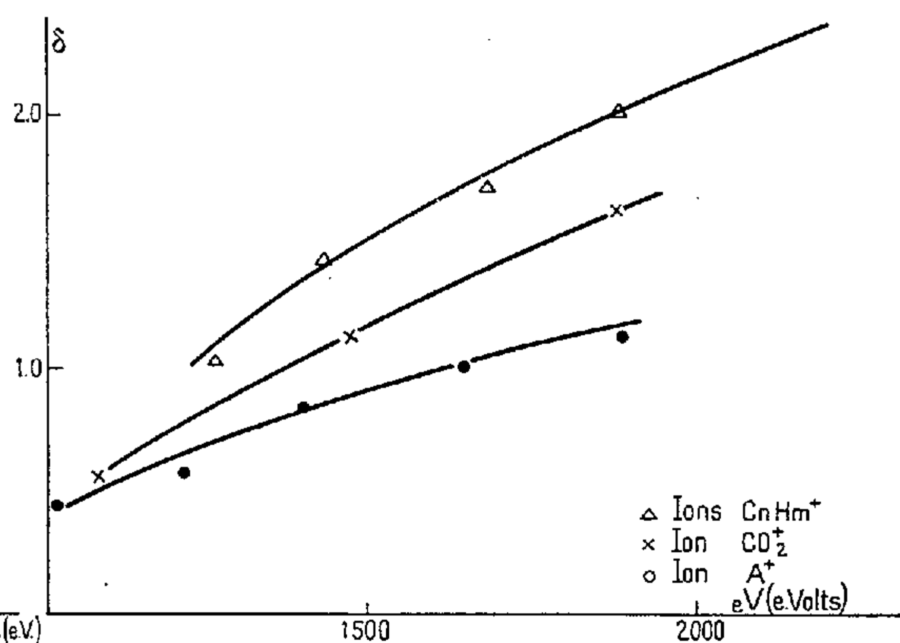


Fig. 3.

Fig. 2. — Répartition énergétique des électrons émis (les unités correspondent à $\delta = 1$).

4° δ dépend de la nature de l'ion incident. Les ions qui ont fait l'objet de nos mesures paraissent se classer à ce point de vue en trois catégories distinctes :

a. ions provenant de la rupture d'une molécule organique aliphatique (en l'espèce : butane) de formule brute : $C_nH_m^+$ ($C_2H_3^+$, $C_2H_5^+$, $C_2H_7^+$) ;

b. ions tels que CO^+, CO_2^+, O_2^+ contenant un atome O ;

c. ions de gaz rare : A^+, — Ne^+ d'après Ploch ([1]).

La quatrième conclusion donne un appui aux idées théoriques de A. Cobas et W. E. Lamb ([6]) et de H. D. Hagstrum ([7]) qui expliquent l'émission électronique aux vitesses faibles, c'est-à-dire pour lesquelles la vitesse de l'ion est inférieure à celle des électrons périphériques par l'existence de combinaisons ion-métal (ou ion-molécule de gaz adsorbé) suivies d'une transition non radiative de type Auger.

OPTIQUE. — *Sur une méthode nouvelle permettant de déterminer l'indice et l'épaisseur d'une couche mince transparente*. Note de M. **Florin Abelès**, transmise par M. Jean Cabannes.

Dans une précédente Note ([1]), nous avons indiqué une méthode permettant

([6]) *Phys. Rev.*, **65**, 1944, p. 327.

([7]) *Phys. Rev.*, **89**, 1953, p. 244.

([1]) *Comptes rendus*, **236**, 1953, p. 1412.

de déterminer l'indice n_1 et l'épaisseur d d'une couche mince transparente déposée sur un support transparent à partir de la mesure des facteurs de transmission $T_{\parallel}$ et $T_{\perp}$ relatifs à une vibration incidente polarisée linéairement et parallèle ou perpendiculaire au plan d'incidence, les deux mesures étant effectuées pour le même angle d'incidence φ_0. Nous y montrions comment $x = n_1^2$ satisfait à une équation du troisième degré. Une étude ultérieure nous a permis de constater que $x = n_2^2$ est racine de cette équation, ce qui permet de déduire x simplement à partir d'une équation du second degré de la forme

$$b_0 x^2 + b_1 x + b_2 = 0,$$

dont les coefficients sont

$$b_0 = (N_0 + N_2)^2 - (\nu_0 + \nu_2)^2 - \frac{4 N_0 N_2}{T_{\parallel}} + \frac{4 \nu_0 \nu_2}{T_{\perp}},$$

$$b_1 = \left[(\nu_0 + \nu_2)^2 - \frac{4 \nu_0 \nu_2}{T_{\perp}} \right] (n_0^2 \operatorname{tg}^2 \varphi_0 + n_2^2 \operatorname{tg}^2 \varphi_2),$$

$$b_2 = - \left[(\nu_0 + \nu_2)^2 - \frac{4 \nu_0 \nu_2}{T_{\perp}} \right] n_0^2 n_2^2 \operatorname{tg}^2 \varphi_0 \operatorname{tg}^2 \varphi_2.$$

Rappelons que nous avons désigné par n_0 et n_2 les indices de réfraction des milieux extrêmes et par φ_0 et φ_2 les angles d'incidence de ces milieux. Nous avons posé $N_i = n_i / \cos \varphi_i$ et $\nu_i = n_i \cos \varphi_i$. L'épaisseur de la couche est déterminée par une des deux relations indiquées précédemment.

Nous avons appliqué cette méthode à l'étude de couches minces de TiO_2, dont les facteurs de réflexion $R_{\parallel} = 1 - T_{\parallel}$ et $R_{\perp} = 1 - T_{\perp}$ ont été mesurés à l'aide d'un goniophotomètre. Voici un exemple qui permettra de se rendre compte de la précision obtenue sur n_1 et d. Pour $\varphi_0 = 60°$, nous avions, dans un cas, $R_{\parallel} = 0,032$ et $R_{\perp} = 0,450$, d'où l'on déduit $n_1 = 2,24$ et $d = 95,6$ mμ pour une lumière incidente monochromatique de longueur d'onde $\lambda = 546$ mμ. L'erreur maximum que nous avons pu commettre était de 0,001 sur $R_{\parallel}$ et 0,004 sur $R_{\perp}$. Supposons que nous soyons dans le cas le plus défavorable où les erreurs sur $R_{\parallel}$ et $R_{\perp}$ ajoutent leurs effets. Dans ces conditions, si $R_{\parallel} = 0,031$ et $R_{\perp} = 0,454$, on trouve $n_1 = 2,21$ et $d = 95,2$ mμ. Donc nous pouvons avoir l'indice de réfraction à mieux de 1,5 % près et l'épaisseur à 0,4 % près en valeur relative. Il faut remarquer que ceci ne constitue pas une règle générale et que, pour chaque couche, il y a une incidence qui fournit la meilleure précision sur n_1 et d.

OPTIQUE CRISTALLINE. — *Fluorescence de monocristaux organiques aux basses températures. II. Anthracène, diphényle, acénaphtène.* Note de MM. **Paul Pesteil** et **Marc Barbaron**, transmise par M. Jean Cabannes.

Dans une Note récente (1), nous avons signalé que, même à 14° K, on ne

(1) *Comptes rendus*, **236**, 1953, p. 1763.

peut pas résoudre en raies les bandes de fluorescence du tétraphényl 1.1.4.4 butadiène 1.3. Nous donnons aujourd'hui les résultats de mesures faites à 14° K ou à 2° K sur des monocristaux d'anthracène, de diphényle et d'acénaphtène.

1. *Anthracène à* 14° K. — Il faut atteindre cette température pour obtenir une résolution appréciable du spectre; à 77° K, température d'ébullition de l'azote, on observe seulement un affinement des bandes qui sont très larges à la température ordinaire. Le passage de 290° K à 14° K se traduit par un déplacement bathochrome très important du spectre et par l'apparition de très nombreuses raies (nous en avons dénombré 115).

La plupart des raies se déduisent de la transition électronique pure O′ — O″, située à 24899 cm^{-1}, en lui retranchant une fréquence ou une combinaison de deux ou trois fréquences de vibration. Les vibrations les plus actives sont les suivantes : 114, 367, 419, 500, 559, 1007, 1167, 1266, 1559, 1638 et surtout 1411 cm^{-1} qui est précisément l'écartement des bandes à 20° C. En plus de ces fréquences très actives, nous avons encore relevé les suivantes : 42, 179, 398, 445 et 752 cm^{-1}. Les vibrations 42 et 114 cm^{-1} sont voisines des vibrations externes 48 et 120 cm^{-1} trouvées par Frühling (2) en diffusion Raman; toutes les autres sont des vibrations internes.

A ma connaissance, la seule étude existante de ces vibrations internes est celle de Manzoni (3); elle est très certainement incomplète car elle ne signale que 11 raies internes. Il est vrai que la très forte fluorescence de l'anthracène au voisinage de la raie 4358 Å du mercure doit gêner considérablement une telle étude. Malgré cela, la prédominance en fluorescence de la vibration 1410 cm^{-1} qui est aussi très intense en diffusion (donc probablement du type A_{1g}) indique que la transition est permise par la symétrie.

La polarisation est la même qu'à température ordinaire et permet de conclure à une transition électronique de symétrie B_{2u} dont le dipôle est transversal dans le plan de la molécule.

2. *Diphényle à* 2° K. — Nous avons situé la transition électronique Singulet → Singulet (S → S) du diphényle à 32 480 cm^{-1}; elle est accompagnée des vibrations suivantes : 55, 161, 324, 958, 993, 1028, 1141, 1270, 1502, 1584 et 1600 cm^{-1}. Ces vibrations ont été trouvées en diffusion par Frühling (2); la première, 55 cm^{-1}, est une fréquence externe. Un autre spectre, que nous attribuons à une transition Triplet → Singulet (T → S), apparaît aussi dans le visible; la raie O′—O″ est située à 24 866 cm^{-1}. La polarisation du spectre S→S (4) ne varie pas avec la température.

3. *Acénaphtène à* 2° K. Nous avons trouvé deux transitions S → S et une transition T → S.

---

(2) *Ann. Phys.*, 6, 1951, p. 401.

(3) *La ricerca scientifica*, 2e série, 1, 1936, p. 718.

(4) P. Pesteil, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 1384.

Les transitions S → S correspondent aux deux spectres trouvés à la température ordinaire ([5]); ils sont polarisés différemment dans le plan de la molécule. La transition parallèle à la largeur de la molécule a pour origine la raie 30018 cm^{-1}. Les vibrations les plus actives sont les suivantes : 43, 343, 544, 634, 985, 1434 et surtout 1117 cm^{-1}, déjà trouvées en diffusion ([6]), ([7]). La transition parallèle à la longueur de la molécule a son origine à 30542 cm^{-1}. La vibration la plus active est celle qui a pour fréquence 1434 cm^{-1}.

Le spectre T → S part de la raie 23628 cm^{-1}; sa structure fait intervenir les raies 43, 97, 1217, 1409, 1476 et 1599 cm^{-1} qui ont été aussi trouvées en diffusion. Ce spectre ne semble pas polarisé.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Sur le schéma de* ^{73}As. Note (*) de MM. **Roland Barloutaud**, **René Ballini** et **Michel Sartori**, transmise par M. Frédéric Joliot.

Introduction. — De récentes mesures de coïncidences ([1]) sur le rayonnement de ^{73}As avaient été interprétées dans l'hypothèse où il ne se produisait que des captures K et des transitions de 52 keV environ dans ^{73}Ge. Or, un article de Johannson ([2]) nous avait accidentellement échappé et la transition de 13,5 keV, vue par cet auteur par spectrométrie magnétique, ne pouvait se distinguer que très difficilement du groupe des rayons X_K et électrons Auger avec la technique dont nous disposions (compteur proportionnel). Le nombre et la position des « pics » signalés dans ([1]) est d'ailleurs compatible avec le schéma de la figure 1, tel qu'il résulte de ([3]) et ([4]).

Les rapports suivants d'intensités d'électrons ont été mesurés par Johansson ([2]):

$$\frac{K_2}{L_2+M_2}=5,6\pm 0,3, \qquad \frac{K_1}{L_1}<0,5 \qquad \frac{L_1}{M_1}=5\pm 0,5;$$

$$J_1=\frac{L_1+M_1}{\text{Électrons Auger}}=0,77, \qquad J_2=\frac{K_2+L_2+M_2}{L_1+M_1}=1,2.$$

A partir de J_1 et d'une mesure de $X_K/(\text{photons } \gamma_2)\neq 6,2$, les valeurs

([5]) P. Pesteil, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 235.

([6]) H. Luther et Chr. Reichei, *Zeit. für Phys. Chem.*, 195, 1950, p. 103.

([7]) J. Ecollan, *Diplôme d'études supérieures*, Paris, octobre 1953.

(*) Séance du 5 octobre 1953.

([1]) R. Barloutaud et M. Sartori, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1872.

([2]) *Ark. for Fys.*, 4, 1952, p. 273.

([3]) J. P. Welker, A. W. Schardt, J. J. Howland Jr et G. Friedlander, *B. A. P. S.*, 28, 3, 1953, p. 60 U8.

([4]) J. P. Welker, A. W. Schardt, J. J. Howland Jr et G. Friedlander, Communication privée parvenue en cours de rédaction.

$K_1/L_1 = 0{,}63$ et $\alpha_2 \# 4{,}7$ sont calculées dans ([4]) en admettant le schéma 1. α_1 est très élevé.

Nouvelle mesure de α_2 coefficient total de conversion de γ_2. — Nous avons mesuré directement le rapport $\alpha_2 = (K_2 + L_2 + M_2)/(\text{photons } \gamma_2)$ à l'aide d'une source plus intense que celle de ([1]), provenant de la récupération de ^{73}AS dans le godet du séparateur d'isotopes. Les électrons étaient détectés par un compteur proportionnel ([1]), les photons γ_2 par un compteur à scintillations d'angle solide grossièrement calculé. Les limites extrêmes de α_2 sont ainsi évaluées à 6 et 12, la valeur la plus probable étant $\# 8$. L'accord avec ([1]) est satisfaisant ($\alpha_2 \gtrsim 7$).

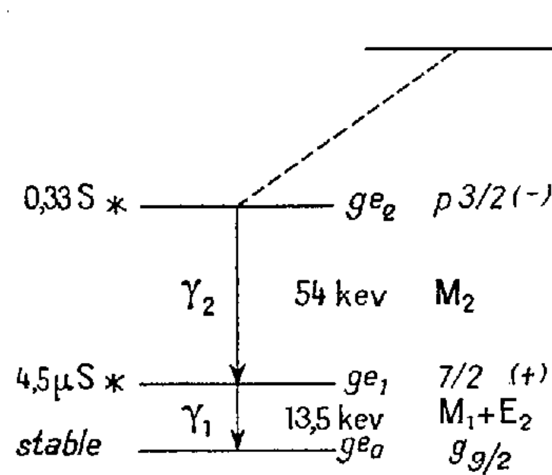


Fig. 1

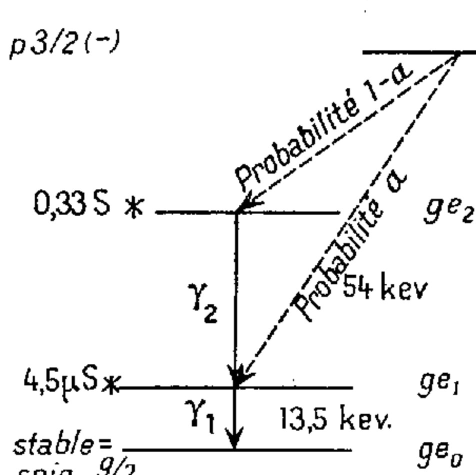


Fig. 2

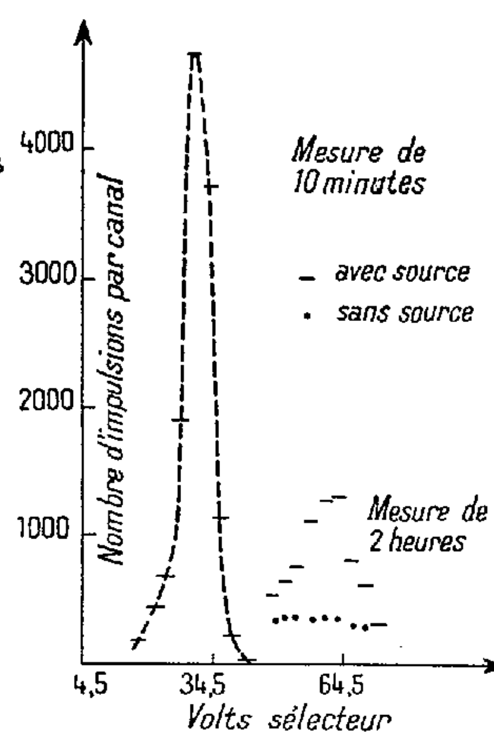


Fig 3

Nouvelle mesure de coïncidences $X_K X_K$ (*fig.* 3). — Le rapport $\mathcal{R} = N_X/N_{XX}$ ([5]) a été à nouveau mesuré avec la nouvelle source, les électrons étant arrêtés par des écrans appropriés. La valeur obtenue est $\mathcal{R} = 37 \pm 1{,}5$, en accord avec nos résultats antérieurs (moins précis).

Comparaison de divers résultats. Possibilité du schéma de la figure 2. — 1° Dans l'hypothèse du schéma 1, il est possible de calculer $K_1/(K_1 + L_1 + M_1)$, J_1 et J_2 en utilisant nos valeurs de $\mathcal{R}$ et α_2 (l'effet de la valeur choisie pour α_2 étant d'ailleurs peu sensible), la valeur de $K_2/(L_2 + M_2)$ donnée dans ([2]), le rapport de fluorescence (0,53) tiré de ([6]), le rapport des captures K et L tiré de ([7]) et l'efficacité calculée ([8]) de notre compteur α_1 est supposé infini.

([5]) $\mathcal{R}$ est une donnée expérimentale directe alors que R, défini dans ([1]), avait subi une correction tenant compte des écrans traversés.

([6]) C. D. Broyles, D. A. Thomas et S. K. Haynes, *Phys. Rev.*, 89, 1953, p. 715.

([7]) M. E. Rose et J. L. Jackson, *Phys., Rev.*, 76, 1949, p. 1540.

([8]) Cette efficacité, calculée par M. Mercier et Mlle Roi et corrigée de l'absorption, a permis de déterminer $(K_2 + L_2 + M_2)/X$, en bon accord avec le produit $(\text{Auger}/X) J_1 J_2$.

On trouve ainsi :

$$\frac{K_1}{L_1 + M_1} \# 0,7, \qquad J_1 \# 0,6, \qquad J_2 \# 1,5.$$

Malgré l'imprécision de ces valeurs calculées et l'absence, dans ([2]), d'indications sur la précision des valeurs mesurées, les écarts méritent d'attirer l'attention. Or, dans l'hypothèse du schéma 2, J_1, J_2 et K_1/L_1+M_1 peuvent être calculés en tenant compte d'un paramètre supplémentaire : la proportion a de transitions As $\rightarrow$ Ge_1.

Une comparaison graphique avec les valeurs mesurées ([2]) de ces rapports montre que l'accord est acceptable pour $0,1 \lesssim a \lesssim 0,3$. Quoiqu'il soit peu probable (*fig.* 3) qu'une fraction importante des « coïncidences XX » ait échappé à l'observation, le « temps de résolution » n'étant pas très grand devant la période de Ge_1: la valeur adoptée pour $\mathcal{R}$ est peut-être une limite supérieure : or, une valeur plus faible de $\mathcal{R}$ renforcerait nos conclusions en faveur du schéma 2.

2° Dans l'hypothèse du schéma 1, α_2 peut être déterminé assez grossièrement à partir des seuls résultats de spectrométrie magnétique ([2]) : on obtient ainsi une valeur d'environ 4. Dans l'hypothèse du schéma 2, cette valeur augmente rapidement avec a se rapprochant de nos mesures directes de α_2.

3° Le principal argument contre le schéma 2 est constitué par des mesures de coïncidences différées, citées dans ([4]). Ces mesures ayant pu ne pas suffire à mettre en évidence une proportion a assez faible de transitions As $\rightarrow$ Ge_1, nous admettrons comme valeur possible de a notre limite inférieure 0,1. Dans ces conditions, $\log ft$ est voisin de 5,5 pour As $\rightarrow$ Ge_2 (transition permise) et voisin de 6,5 pour As $\rightarrow$ Ge_1 ([4]), ([9]), ([10]). Cette dernière valeur est compatible avec un changement de parité [résultant du fait que γ_2 est presque certainement ([11]) une transition M_2] et un changement de spin $\Delta J = 0$ ou 1.

4° Les considérations développées dans ([4]) au sujet du rapport K/L de γ_1 (trop grand pour le type E 2 pur) restent valables avec nos résultats : Ge_0 et Ge_1 ayant même parité, par suite de la différence très probable de parité entre As et Ge_0, leur différence de spin est donc 0 ou 1. Nous sommes ainsi conduits aux conclusions de ([4]) (*fig.* 1) en ce qui concerne les états Ge_0, Ge_1, Ge_2; par contre, As est probablement un état $f_{5/2}$ si $a \# 0,1$, mais pourrait être un état $p_{3/2}$ s'il était établi que l'ordre de grandeur de a n'excède pas 1 % environ.

([9]) C. C. Trail et C. H. Johnson, *B. A. P. S.*, **28**, 3, 1953, p. 50, PA **11** (seuil de ^{73}Ge *pn*).

([10]) S. A. Moszkowski, *Phys. Rev.*, **82**, 1951, p. 35.

([11]) α_k déduit des références **11** et **12** de ([1]), rapport α_K/α_L, période.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Sur une méthode nouvelle d'étude des phénomènes radioactifs : Ciné-nucléographie.* Note de M. **Marcel Laporte**, présentée par M. Frédéric Joliot.

Dans un grand nombre de questions de physique nucléaire, il serait extrêmement utile de connaître à la fois :

1° la nature des rayons émis;

2° l'ordre de succession dans le temps des émissions presque simultanées de deux rayons corpusculaires et l'intervalle de temps qui sépare ces émissions.

La méthode des trajectoires de brouillard de Wilson fournit des renseignements précis sur la nature des rayons émis mais elle est incapable de donner aucune indication sur l'ordre de succession dans le temps d'émissions presque simultanées. Il en est de même de la méthode photographique dans les conditions ordinaires de son emploi (incorporation de la source radioactive à l'émulsion).

La méthode des Compteurs de Geiger en coïncidence, qui permet d'obtenir des mesures d'intervalles d'émission compris entre 10^{-6} et 10^{-9}s, est d'une mise en œuvre techniquement plus difficile pour des intervalles supérieurs à la microseconde.

La nouvelle méthode que nous proposons utilise l'enregistrement photographique des rayons sur émulsions nucléaires, mais, elle diffère essentiellement de la méthode ordinaire en ce que la source radioactive au lieu d'être incorporée à l'émulsion est disposée « extérieurement » à la plaque et animée par rapport à elle d'une vitesse v que l'on pourra choisir à dessein.

Nous avons entrepris l'étude de l'application de cette méthode à différents problèmes :

1° *Mesures absolues d'activité.* — Il résulte du déplacement de la source que les rayons émis par elle pendant un temps t (qui peut être le temps connu de survol de la plaque par la source), fournissent des traces éparpillées.

Nous avons établi que la densité des traces (nombre des traces par unité de surface), est : proportionnelle à l'activité de la source (nombre de rayons émis par seconde), inversement proportionnelle à sa vitesse, indépendante de la dimension de la source suivant la vitesse et constante sur toute bande étroite parallèle à la vitesse.

Il en résulte que, par un choix convenable de la vitesse de la source, la densité des traces peut être rendue propre à leur dénombrement facile.

De tels dénombrements des traces des rayons émis pendant un temps connu conduisent directement à la détermination de l'activité, à condition

que chaque rayon fournisse une trace, ce qui est le cas pour les émetteurs de rayons α.

Dans une publication prochaine, Mme Roerich-Goussu rendra compte des mesures de l'activité d'une source de Polonium, réalisées suivant cette méthode qui apparaît comme applicable dans un large domaine d'activités : quelques millièmes de millicuries à quelques millicuries.

2° *Mesures d'un intervalle moyen de coïncidence.* — En raison du fait que l'examen des plaques est fait au microscope et que, par suite, on peut mesurer des écartements entre les origines de deux traces de l'ordre du micron, des vitesses, facilement réalisables, permettent de mettre en évidence et de mesurer des intervalles d'émission très courts. Si, par exemple, la source est portée à la périphérie d'un disque de 15 cm de diamètre, tournant à 4 000 t/mn, un écart de 3 μ entre les origines des traces de deux rayons « émis dans une même direction » correspond à un intervalle d'émission de seulement 0,1 μs.

Une difficulté pour la mesure, par ce procédé, des intervalles d'émission résulte de ce que les rayons sont émis « au hasard » en direction et que par suite, un écart angulaire entre les directions d'émission de deux rayons fait apparaître, sur la plaque, un écartement entre les origines des traces qui ne correspond plus à leur intervalle réel d'émission dans le temps.

Afin de diminuer le plus possible l'importance de ces écarts « directionnels », il importe de réduire au mieux la distance entre la source et la plaque. La méthode proposée prévoit donc « essentiellement » que la source se déplace à une distance constante de la plaque, cette distance étant aussi petite que le permettent la réalisation mécanique, la planéité des plaques....

Un premier modèle de Ciné-nucléographe a été construit sur les directives de M. Marcel Frilley qui en donnera la description dans une prochaine publication : la distance source-plaque a pu être réduite à environ 5/100e de millimètre.

Malgré cette réduction, la présence des écarts directionnels ne permet pas de déterminer la valeur particulière d'un intervalle d'émission entre deux rayons; par contre il apparaît possible, par des mesures statistiques portant sur un grand nombre d'écartements « apparents » de traces couplées, de déterminer l'intervalle « moyen » d'émission de deux rayons couplés.

Des recherches sont en cours pour essayer de déterminer l'intervalle moyen entre l'émission β d'un atome A de Thorium C et l'émission α de l'atome A′ de Th C′ qui dérive de A par filiation. Il est facile de voir que cet intervalle moyen est égal à la vie moyenne du Th C′ dont on obtiendrait ainsi une nouvelle détermination par un procédé entièrement différent de ceux précédemment utilisés.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur certaines anomalies du spectre infrarouge des acylglycines.* Note (*) de M. **Jacques Chouteau**, présentée par M. Louis Hackspill.

Dans une Note précédente nous avons proposé avec G. Carpeni [1] [*cf.* également [2] et [3]] une interprétation « chimique » des bandes 6 μ et 6,40 μ des amides N-monosubstitués et de la liaison peptidique. Basée en particulier sur des arguments électrochimiques, cette interprétation conduit à attribuer la bande vers 6 μ (1 666 cm^{-1}) au groupement amide cyclisé par liaison hydrogène et la bande vers 6,40 μ (1 560 cm^{-1}) au groupement —CONH— monomère ou associé par liaison H en chaîne linéaire. Pour représenter ces deux formes, nous avons envisagé l'existence d'isomères *cis* et *trans*, respectivement responsables des formes cyclisées et ouvertes. La présente étude nous permet d'apporter un argument supplémentaire à l'appui de cette conception.

Les amides N-monosubstitués et les composés renfermant la liaison peptidique (peptides linéaires, protéines) sont caractérisés par la présence simultanée de deux fortes bandes d'absorption I. R. : 6 et 6,40 μ. Il était donc logique de les retrouver dans les spectres des acylglycines et acylpeptides à côté de la bande caractérisant le carboxyle dissymétrique de ces composés [ν (C=O) vers 5,60-5,90 μ]. Or si l'on retrouve bien la bande 6,40 μ et la bande ν (C=O), on constate par contre en ce qui concerne la bande vers 6 μ certaines anomalies qui font l'objet de la présente Note. Nous n'insisterons pas sur l'interprétation plus générale des spectres qui est donnée ailleurs [3].

Les résultats expérimentaux indiqués figure 1 [4] montrent que si l'on retrouve les bandes prévues dans le spectre de la formylglycine et de la chloracétyltriglycine (spectres 3 et 4), on doit par contre remarquer l'absence totale de bande vers 6 μ dans le spectre de l'acétylglycine et son déplacement vers 6,22 μ dans celui de la benzoylglycine.

En ce qui concerne la benzoylglycine on pourrait considérer la bande 6,22 μ comme une fréquence du cycle benzénique; cependant, l'absence d'une telle bande dans le spectre du N-éthylbenzamide nous

---

(*) Séance du 12 octobre 1953.

[1] G. Carpeni et J. Chouteau, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1354 et 1423.

[2] G. Carpeni et J. Chouteau, *J. Chim. Phys.*, 50, 1953, p. 267.

[3] J. Chouteau, *Thèse Sciences*, Paris, 1953.

[4] Spectres obtenus à l'état de poudres microcristallines, homogénéisées par du nujol, à l'aide d'un spectrographe à prisme de fluorine à 60° et à double passage donnant une forte dispersion.

conduit à la considérer comme une bande 6 μ déplacée. La diminution d'intensité de cette bande par rapport à la bande vers 6,40 μ correspond également à celle constatée pour 6 μ du N-éthylbenzamide.

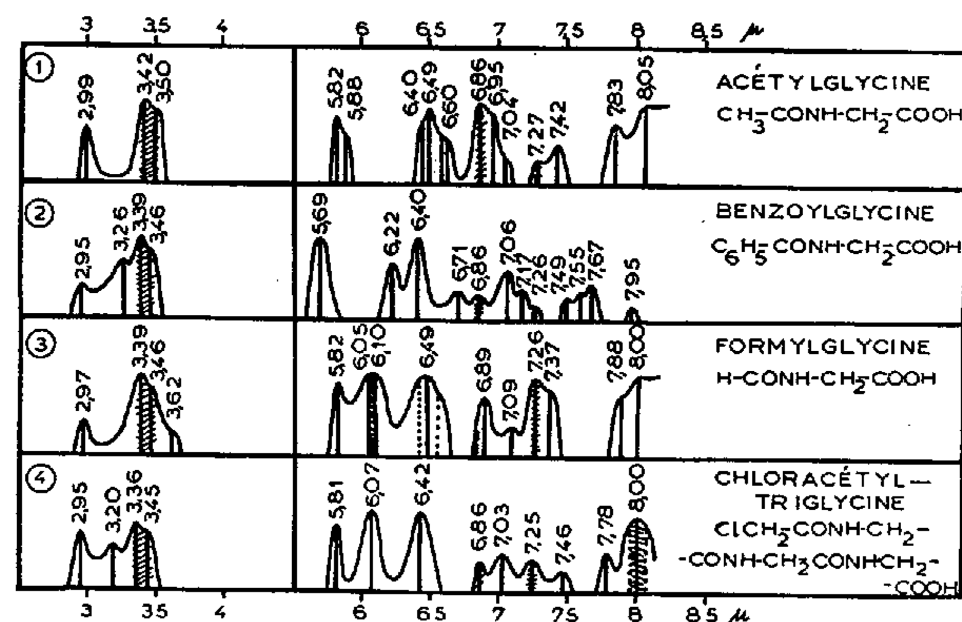


Fig. 1.

L'absence de bande 6 μ dans le spectre de l'acétylglycine est plus paradoxale et constitue une anomalie qui nous paraît inédite et d'autant plus imprévue que l'on retrouve les deux bandes 6 et 6,70 μ (cette dernière est homologue de 6,40 μ dans le composé deutéré) dans le spectre de ce composé dissout dans D_2O (*fig.* 2). Signalons que la bande vers 6 μ est également absente dans un spectre plus complet de R. Newmann et

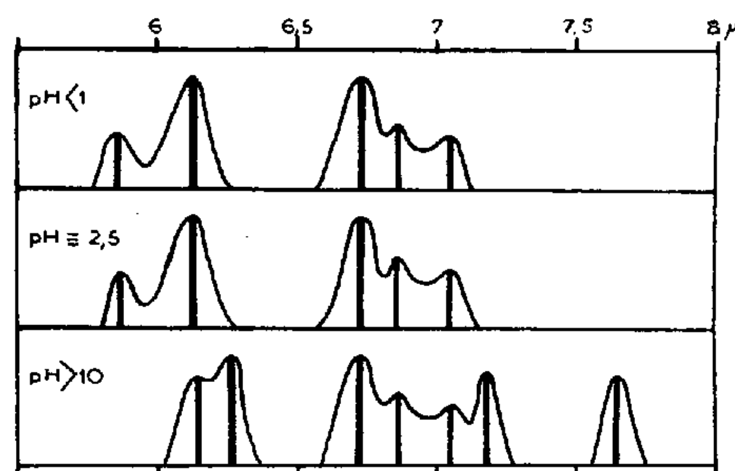


Fig. 2. — Acétylglycine, solution dans D_2O.

R. M. Badger (5) et que l'on peut rapprocher cette anomalie de l'extrême faiblesse de la bande 6 μ de l'acide acétylglutamique [*cf.* H. Lenormant (6), p. 32]. Tout se passe comme si l'une des structures du groupement —CONH— responsable de la bande vers 6,40 μ était favorisée au détriment de celle se manifestant par une bande vers 6 μ, et ceci vraisemblablement du fait d'associations intermoléculaires puisque la mise en solution dissociant ces

(5) *J. Chem. Phys.*, 19, 1951, p. 1147.

(6) *Thèse Sciences*, Paris, 1949; *Ann. Chim. S.*, p. 449.

dernières fait apparaître la structure interdite à l'état sec et par suite la bande vers 6 μ. Newmann et Badger ([5]) interprétant les diagrammes de rayons X de l'acétylglycine réalisés par G. B. Carpenter et J. Donohue ([7]) montrent précisément qu'à l'état cristallin ce composé est stabilisé en forme *trans* par des liaisons hydrogène particulièrement intenses (O—H...O = 2,56 Å) entre l'hydroxyle du carboxyle et l'oxygène amide. Les chaînes de molécules d'acétylglycine sont réunies entre elles, pour former un réseau plan bidimensionnel, par des liaisons hydrogène assez faibles (O...H—N=3,03 Å) entre oxygène carboxylique et NH amide.

Nous pensons que cette anomalie représente un argument en faveur de l'attribution de la bande 6,40 μ à un mode de vibration du groupement amide en forme *trans* et qu'elle doit être rapprochée de l'existence d'une bande unique vers 6 μ dans le spectre des cyclopeptides et lactames où le groupement —CONH— est en forme *cis* imposée.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Variations de la surface spécifique des charbons au cours de leur carbonisation.* Note (*) de MM. **André Boyer** et **Guy Foucault**, présentée par M. Pierre Chevenard.

On étudie pour quatre charbons différents la surface spécifique du produit obtenu par carbonisation à températures comprises entre 400 et 1 000° C. Cette surface spécifique, déterminée par la méthode B.E.T., est de l'ordre du mètre carré par gramme pour le charbon cru ou cuit vers 400°. comme pour le coke cuit à 1000° C. Mais elle est plusieurs dizaines de fois plus grande pour le produit carbonisé à 700-800° C.

Plusieurs tentatives ont été faites depuis quelques années pour mesurer la surface spécifique des charbons et des cokes, dont la connaissance donnerait de précieuses indications sur la porosité et la structure fine de ces substances.

Certains chercheurs ont utilisé la *chaleur de mouillage* du charbon par le méthanol, d'autres ont eu recours à la méthode maintenant classique, de S. Brunauer, P. H. Emmett et E. Teller (B. E. T.) ([1]) consistant à déterminer l'*isotherme d'adsorption* d'un gaz ou d'une vapeur *près de son point d'ébullition.* Les résultats enregistrés par les deux méthodes sont tout à fait différents.

Nous avons étudié par la méthode B. E. T. les variations en cours de carbonisation de la surface spécifique de quatre charbons :

A. Un quart-gras de Lens à 2,2 % de cendres, 11 % de matières vola-

---

([7]) *J. Amer. Chem. Soc.*, **72**, 1950, p. 2315.

(*) Séance du 12 octobre 1953.

([1]) *J. Amer. Chem. Soc.*, **60**, n° **2**, 1938, p. 309-319.

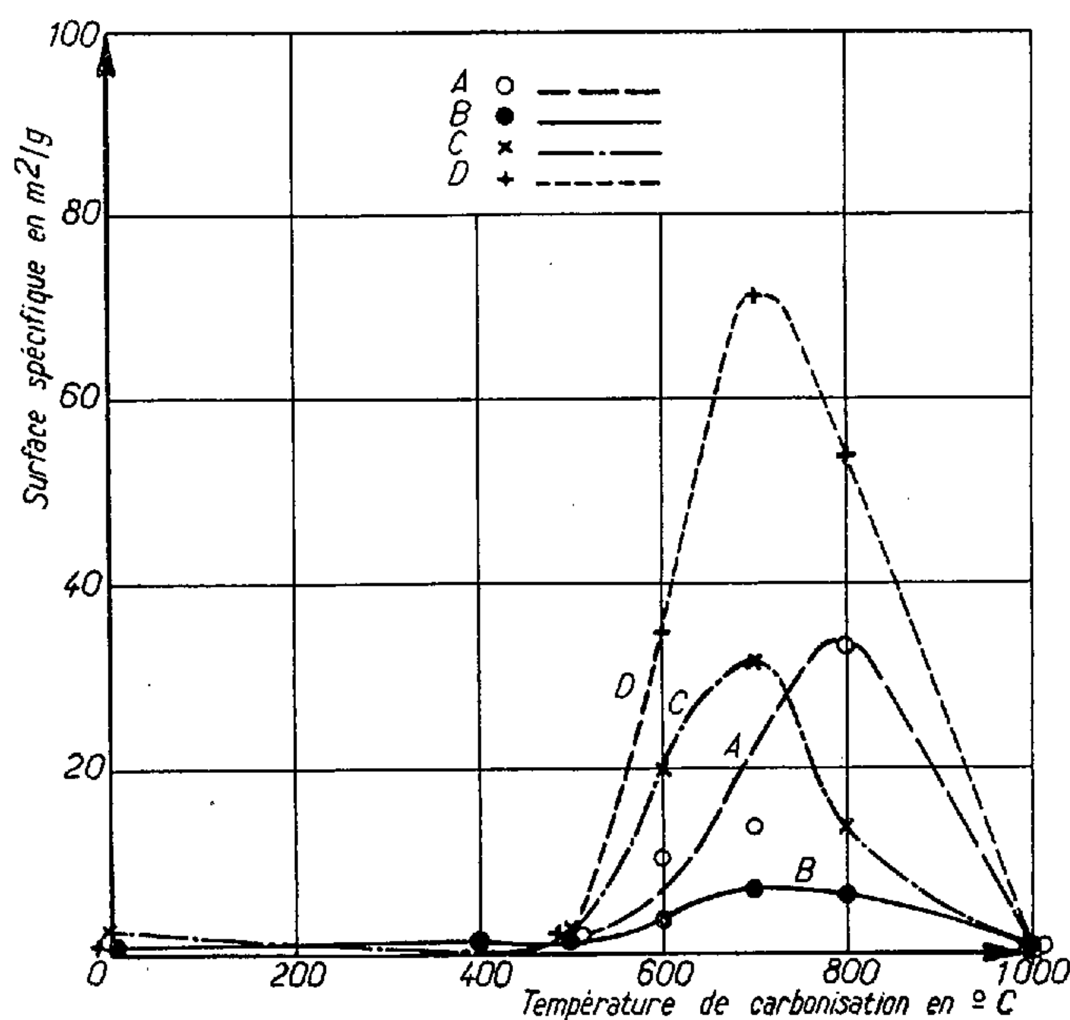
tiles, 92,1 % de carbone, 4,2 % d'hydrogène, 1,8 % d'oxygène sur matière organique pure et sèche.

B. Un charbon à coke de Dourges à 2 % de cendres, 21 % de matières volatiles, 89,1 % de carbone, 5,1 % d'hydrogène, 4,1 % d'oxygène sur matière organique pure et sèche.

C. Un gras B lorrain de Sainte-Fontaine à 1,7 % de cendres, 36,1 % de matières volatiles, 85 % de carbone, 5,5 % d'hydrogène, 8 % d'oxygène sur matière organique pure et sèche.

D. Un flambant sec lorrain de Faulquemont à 2,6 % de cendres, 40 % de matières volatiles, 80,1 % de carbone, 5,3 % d'hydrogène, 12 % d'oxygène sur matière organique pure et sèche.

Ces quatre lots représentent des échantillons moyens obtenus à partir de plusieurs centaines de kilogrammes prélevés dans les fosses indiquées. Ils ont seulement été débarrassés de leurs parties les plus denses, riches en matières minérales. Les produits de carbonisation à T° C ont été préparés en chauffant le charbon en atmosphère d'azote pur, la température croissant à raison de 2 degrés C/min. Lorsqu'elle atteint T°, les produits sont rapidement refroidis à l'abri de l'air. Dans ces conditions, B et C donnent un coke bien fondu au-dessus de 400° C alors que A et B sont toujours pulvérulents.



Les échantillons de 25 g environ sont constitués par une fraction dont la granulométrie est de 1 à 0,05 mm et sont dégazés par chauffage sous un vide de 10^{-3} mm de mercure à 100 ou 150° C selon que l'on a affaire

à du charbon ou du coke. L'azote est le gaz utilisé pour l'adsorption à 85° K jusqu'à des pressions relatives de 0,15 permettant la transformation linéaire de l'isotherme et le calcul aisé de la surface spécifique. Les cokes cuits à 1000° C présentent un phénomène souvent gênant dans les déterminations, le *drift* ou pénétration lente et progressive des gaz adsorbés dans les pores.

Les résultats sont représentés sur la figure ci-contre.

On peut constater :

1° Que la surface spécifique des charbons (cuits jusqu'à 500° C) et des cokes cuits à 1000° C est très faible, *de l'ordre du mètre carré par gramme* [2] ce qui représente à peu près la *surface externe* mesurée par opacimétrie. Les grains ne sont donc pratiquement pas pénétrés par l'azote. On ne saurait accuser des gaz adsorbés sur le charbon d'empêcher cette pénétration, car ils seraient chassés par chauffage à 500° C.

2° L'évolution avec la température est assez inattendue. La surface varie peu au cours des profondes transformations chimiques que subit le charbon entre 400 et 500° C (*pyrolyse*). Mais elle prend des *valeurs relativement importantes dans le voisinage de* 700° C, ce qui montre que le coke acquiert à ce moment une microporosité temporaire mais grande. *Au-dessus de* 800° C les pores ne sont plus accessibles à l'azote, ils sont probablement obstrués par du carbone ou remplacés par des macropores.

Les valeurs et les variations de surface que nous avons observées sont différentes de celles qui avaient été mesurées par la méthode des chaleurs de mouillage [3].

ÉLECTROCHIMIE. — *Le polissage électrolytique du germanium et du platine en présence des ions* F^- *ou* Cl^-. Note de MM. **Philippe Brouillet** et **Israël Epelboin**, présentée par M. Eugène Darmois.

On applique les méthodes de recherche des conditions de polissage électrolytique déjà exposées à deux métaux difficiles à polir comme le germanium et le platine.

1. La bibliographie ne donne pas de renseignements sur le polissage électrolytique du germanium et pour distinguer les régions du type N de celles du type P, on ne signale que le décapage électrolytique [1]. Nous avons

(2) P. Zwietering, A. P. Oele et D. W. van Krevelen, *Fuel*, 30, n° 9, 1951, p. 203-204; J. A. Lecky, W. K. Hall et R. B. Anderson, *Nature*, 168, n° 4264, 1951, p. 124-125; P. le R. Malherbe, *Fuel*, 30, n° 5, 1951, p. 97.

(3) C. G. Cannon, M. Griffith et W. Hirst. — *The carbonisation of coals. Proceeding of a conference on the ultra-fine structure of coals and cokes. The British Coal Utilisation Research Association*, London, 1944, 131-146.

(1) E. Billig et J. J. Dowd, *Nature*, 172, n° 4368, 1953, p. 115.

réalisé le polissage électrolytique de ce corps en considérant, pour guider la recherche des conditions qui régissent ce phénomène, qu'il se produit sous l'action des champs électriques créés par l'adsorption des anions à la surface du métal. On sait [2] que cette adsorption se traduit par des maxima de la résistance apparente R et du module $|Z|$ de l'impédance de la cellule électrolytique qui se produisent pour la même tension appliquée V_m. Nous avons observé ces maxima au cours de la dissolution électrolytique du germanium en présence des anions de faibles dimensions Cl^- et F^- amenés par des solutions aqueuses ou par des sels fondus.

Cependant, la diffusion des produits anodiques étant très bonne dans les sels fondus de sodium et de potassium, notre attention a été attirée sur eux et nous avons plus particulièrement étudié les conditions de polissage dans le mélange Cl Na-ClK fondant à 661° (48 mol-g % de ClK) et dans l'eutectique FNa-FK (60 mol-g % de FK) fondant à 699°; ces mélanges ont été choisis pour leur point de fusion relativement bas. Nous avons poli des échantillons constitués de gros cristaux de germanium avec une cathode en platine de grande superficie et V_m de l'ordre de 2 V pour les chlorures, 3 V pour les fluorures. Les micrographies montrent que ces conditions ne sont pas critiques et sont valables à ± 1 V près. Le polissage dans les chlorures fait très nettement apparaître la structure; on ne peut l'obtenir aussi facilement avec les fluorures, mais la densité de courant utilisée étant plus élevée, ces derniers permettent d'enlever plus de métal.

2. Au sujet du platine, la bibliographie indique des solutions aqueuses d'acide chlorhydrique et de chlorure de sodium [3] qui permettent, par électrolyse en courant alternatif, de dissoudre le métal et de mettre en évidence sa structure. Des expériences effectuées en courant continu nous ont en effet montré que la courbe courant-tension ne présente pas de palier et que le métal n'est pas dissous. Cependant, $|Z|$ présente un maximum qui semble attribuable à l'adsorption de Cl^- et certainement pas à celle d'oxygène puisqu'il se maintient lorsque l'on verse du sulfite de soude et de la gélatine dans la solution. En courant alternatif, à fréquence constante, le maximum de $|Z|$ est encore beaucoup plus accentué, particulièrement avec les solutions concentrées de Cl_2Ca. Si l'on change la fréquence on a $\partial|Z|/\partial f > 0$ et l'on constate, principalement aux basses fréquences, un début de polissage avec gravage des joints de grains; les conditions sont difficilement reproductibles, mais il y a quand même intérêt à rester au voisinage de la tension qui correspond à $|Z|$ maximum.

Nous avons déjà signalé [4] qu'en courant continu, la dissolution anodique

---

[2] E. Darmois et I. Epelboin, *Comptes rendus*, **237**, 1953, p. 501.

[3] E. Raub et G. Buss, *Z. Elektrotech.*, **46**, 1940, p. 195.

[4] I. Epelboin et E. Portier, *Rev. Gén. Electr.*, **61**, 1952, p. 516.

dans certains sels fondus, notamment dans le chlorure de zinc, donnait à R et à $|Z|$ un maximum qui se produisait pour la même tension V_m, même avec un métal aussi oxydable que le zinc. Avec le platine dans le chlorure de zinc, la courbe courant-tension présente un palier, plus long aux températures basses et par conséquent accompagné d'un maximum de $|Z|$ plus accentué; cependant, R et $|Z|$ augmentent au cours de l'opération et la surface se recouvre d'une pellicule rouge. En effectuant la dissolution dans les chlorures ou dans les fluorures de sodium et de potassium, la diffusion des produits anodiques est nettement meilleure comme elle l'était pour le germanium. Le fait a déjà été signalé pour les chlorures par Rowland ([5]) qui a indiqué que l'or, le platine et le palladium se polissent dans le chlorure de sodium ou dans le chlorure de potassium purs fondus. Préférant polir à température plus basse, nous avons utilisé les mêmes mélanges que pour le germanium, soient ClNa-ClK fondant à 661° et l'eutectique FNa-FK. Avec le premier et une cathode de platine, V_m est d'environ 2 V; les conditions ne sont pas critiques puisque la surface est encore polie entre $V_m - 1$ V et $V_m + 2$ V; il ne faut cependant pas dépasser la limite supérieure car cela entraînerait une corrosion du métal. Le polissage dans les fluorures donne des résultats analogues à ceux du germanium; autrement dit, V_m est un peu plus élevé que dans les chlorures, la densité de courant est plus forte et la limite des grains n'est pas nette. Au contraire, le polissage dans les chlorures donne tous les détails de structure comme le montrent des micrographies qui seront publiées par ailleurs; les contours des grains sont bien indiqués, mais la surface reste plane, contrairement à ce qui se produit dans les solutions aqueuses à base de Cl^-.

L'excellente diffusion des produits anodiques a permis d'utiliser les bains de sels fondus pour amincir des fils de platine avec la technique déjà signalée. D'autre part, la distribution du courant est meilleure que dans les solutions aqueuses et, contrairement à ce qui se passe dans ces dernières, la dissolution du métal n'est pas plus importante à la surface du bain. Nous avons obtenu des résultats similaires à ceux donnés par le platine avec l'or, le palladium, et avec plusieurs de leurs alliages.

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Étude par analyse thermique différentielle et au microscope des produits de décomposition des hydrates d'alumine.* Note (*) de MM. **Jacques Charrier** et **Denis Papée**, présentée par M. Paul Pascal.

Poursuivant l'étude des produits de décomposition des hydrates d'alu-

([5]) Rowland, *Nature*, 171, 1953, p. 931.

(*) Séance du 12 octobre 1953.

mine [1], nous avons soumis à l'analyse thermique différentielle et à un examen au microscope plusieurs échantillons préparés à partir d'hydrargillite et de bayerite dans des conditions variées de température et de pression.

1. Les trois premiers ont été obtenus à partir d'hydrargillite déshydratée jusqu'à l'équilibre sous vide poussé (A), sous vide partiel (B), et à pression atmosphérique (C). Ces trois échantillons, dont la composition avoisine Al_2O_3, 0,65 H_2O, présentent aux rayons X les raies de la boehmite seules visibles et quelques bandes extrêmement diffuses d'alumine mal organisée.

A donne à l'analyse thermique différentielle un net effet exothermique vers 300°, suivi vers 480° d'un crochet endothermique qui coïncide en température avec celui de la boehmite pure normale (D). Il est donc logique d'attribuer ce crochet endothermique à la décomposition des 25 % de boehmite contenue dans A.

Bien que l'étude aux rayons X n'ait pas permis jusqu'ici de déceler une évolution structurale au-dessous de 400°, le crochet exothermique ne paraît pouvoir s'interpréter que par l'hypothèse d'une transformation de la phase peu organisée. En effet, d'après l'analyse thermique pondérale et l'analyse aux rayons X, la proportion de boehmite est sensiblement la même dans A et dans A′ (A porté à 400°); le phénomène exothermique serait donc pratiquement indépendant de la formation ou de la décomposition de la boehmite. Toutefois, A′ présente un indice de réfraction moyen nettement supérieur à celui de A et surtout un pouvoir de réhydratation en bayerite considérablement moindre (environ 20 % de celui de A).

L'échantillon B fournit une courbe analogue à celle de A, avec un crochet exothermique moins intense. C donne le crochet endothermique de la boehmite, mais pas de crochet exothermique.

2. Ces résultats sont en désaccord avec l'interprétation proposée par Tran Huu The et Prettre [2] d'un phénomène exothermique analogue, observé sur une hydrargillite partiellement déshydratée de composition $2\,Al_2O_3$, H_2O. Comme viennent de la signaler Brown, Clarck et Elliot [3], Tran Huu The et Prettre n'ont enregistré aucun effet endothermique à 500°; ils supposent que l'effet exothermique est dû à la décomposition en vapeur d'eau et alumine γ de la phase unique boehmite lacunaire qui constituerait leur échantillon. Il a été discuté par ailleurs de l'existence de cette phase boehmite lacunaire [1].

3. Trois produits de décomposition de bayerite, préparés dans les mêmes

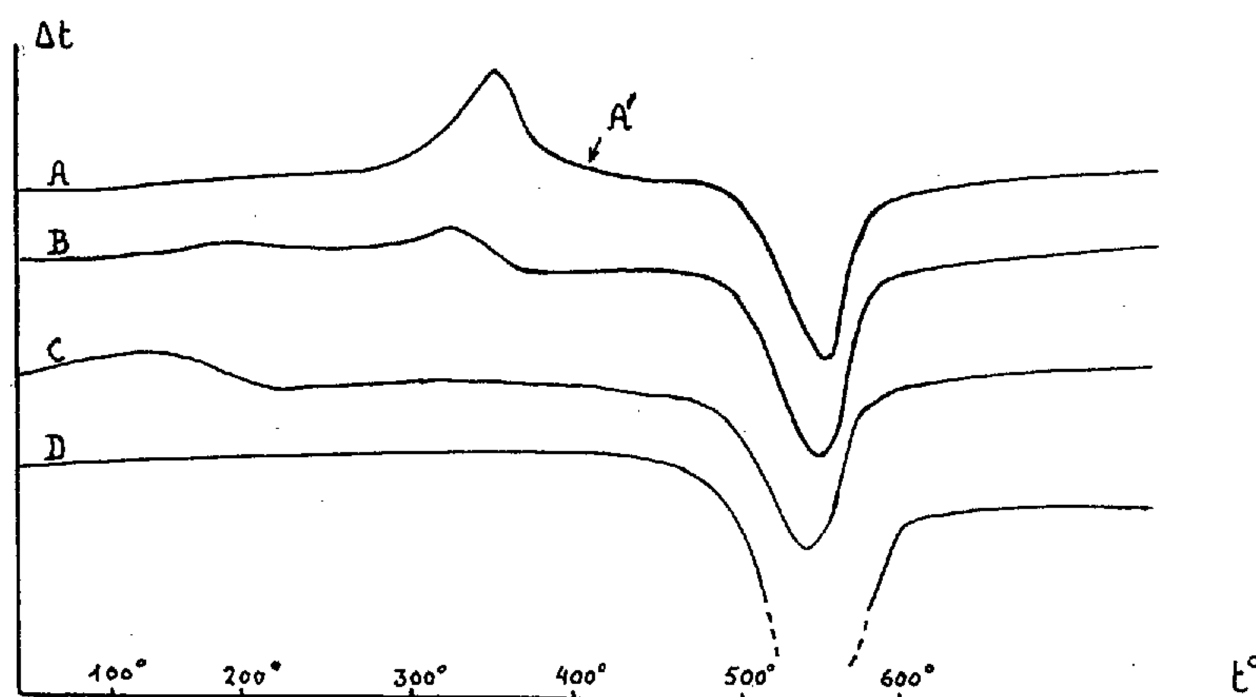
---

(1) *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1565 et 1668.

(2) *Bull. Soc. Chim.*, 1953, p. 424.

(3) *J. Chem. Soc.*, 1953, p. 84.

conditions que A, B, C, ont sensiblement le même comportement que ces derniers à l'analyse différentielle. Toutefois, comme ils renferment moins de boehmite, le crochet endothermique est moins marqué.



4. Examinés au microscope en lumière naturelle, les grains des divers produits déshydratés présentent une surface fortement altérée, la morphologie de l'hydrate de départ étant conservée [épigénie déjà signalée ([4])]. Entre nicols croisés, les grains paraissent formés de cristallites extrêmement fins, faiblement biréfringents et dont l'orientation donne parfois une extinction par secteurs reproduisant celle des cristaux d'hydrargillite.

L'indice de réfraction moyen n_{DNa} est d'autant plus bas que le produit renferme davantage d'alumine réactive. Pour A, il est compris entre 1,51 et 1,535, alors que pour B et C il dépasse 1,61. L'indice de l'alumine réactive est donc inférieur à celui de l'hydrargillite et à ceux des alumines de transition déjà étudiées ([5]).

5. Les résultats précédents indiquent une similitude de propriétés entre A′ et C; dans les deux cas, le faible pouvoir de réhydratation paraît être la conséquence du *chauffage sous pression atmosphérique de l'échantillon de départ avec élimination de vapeur d'eau*; l'eau jouerait un rôle direct dans ce que nous appellerons la désactivation de l'alumine mal organisée.

L'analyse thermique différentielle vient confirmer cette hypothèse : la courbe obtenue sur A en effectuant l'analyse *sous vide* ne présente pas l'effet exothermique qu'on avait enregistré en opérant à pression atmosphérique et l'échantillon correspondant à A′ conserve son pouvoir de réhydratation.

([4]) Thibon, Charrier, *Congrès A. F. A. S.*, Toulouse, septembre 1950.

([5]) Thibon, Charrier, Tertian, *Bull. Soc. Chim.*, 18, 1951, p. 384.

En conclusion, l'analyse thermique différentielle et l'examen au microscope ont mis en évidence une certaine évolution de l'alumine peu organisée et réactive présente dans les produits de déshydratation partielle sous vide d'hydrargillite et de bayerite; cette évolution indécelable aux rayons X est caractérisée par la chute très nette du pouvoir de réhydratation. La phase d'alumine réactive ne peut être isolée lors de la décomposition sous pression atmosphérique; l'alumine anhydre obtenue par chauffage lent au-dessous de 300°, ou chauffage rapide au-dessus, ne possède qu'une faible aptitude à la réhydratation.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la préparation et quelques propriétés du méthylate de titane.* Note (*) de M. **Stanislas Teichner**, transmise par M. Paul Pascal.

Alors que les esters de silicium du type $Si(OR)_4$ sont couramment préparés par action du chlorure de silicium sur l'alcool, la réaction s'arrête au stade de dichlorodialcoxyde de $Cl_2Ti(OR)_2$ avec le chlorure de titane [1], mais la présence d'agents alcalins tels que le sodium [2] ou même l'ammoniac [3] rend complète la substitution du chlore par les groupements alcoxyde. Cependant la préparation de certains alcoolates de titane s'est heurtée à de nombreuses difficultés et c'est ainsi que le méthylate n'a pu jusqu'ici être synthétisé que par transestérification et par la méthode au sodium [2], [4].

Nous avons porté une attention particulière au méthylate de titane, seul alcoolate solide de ce métal, connu à ce jour. En effet, tout comme le méthylate d'aluminium qui par traitement thermique conduit à des alumines amorphes dotées de propriétés superficielles intéressantes [5], le méthylate de titane peut constituer un produit de départ dans la préparation de l'oxyde de titane divisé. Afin d'opérer dans des conditions qui se sont trouvées favorables dans la synthèse du méthylate d'aluminium de surface spécifique élevée [5] nous avons adapté la méthode à l'ammoniac à la préparation du méthylate de titane.

27 cm³ de chlorure de titane rectifié sont ajoutés goutte à goutte à 300 cm³ d'alcool méthylique anhydre maintenu à 0°C. Un courant de gaz ammoniac sec est ensuite envoyé lentement à travers la solution, de façon à éviter de nouveau toute élévation de tempéra-

(*) Séance du 21 septembre 1953.

(1) N. M. Cullinane, S. J. Chard, G. F. Price et B. B. Millward, *J. Appl. Chem.*, 2, 1952, p. 250.

(2) F. Bischoff et H. Adkins, *J. Amer. Chem. Soc.*, 46, 1924, p. 256.

(3) I. G. Farben, *Brit. Pat.*, 479470; N. M. Cullinane, S. J. Chard, G. F. Price et B. B. Millward, *J. Soc. Chem. Ind.*, 69, 1950, p. S 38; G. Winter, *Australia Dept. Suppl. Paint Notes*, 5, 1950, p. 285.

(4) J. S. Jennings, W. Wardlaw et W. J. R. Ray, *J. Chem. Soc.*, 1936, p. 637.

(5) S. Teichner, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 810; B. Imelik, M. Mathieu, M. Prettre et S. Teichner, *Bull. Soc. Chim. Fr.* (sous presse).

ture. Cette opération qui entraîne la formation d'un précipité blanc, est poursuivie jusqu'à l'absorption d'un peu plus de quatre molécules d'ammoniac par molécule de chlorure de titane et jusqu'à une odeur ammoniacale persistante. Le chlorure d'ammonium formé en même temps que le méthylate de titane très peu soluble ([2]), est éliminé par extraction à l'alcool méthylique anhydre *froid*. Le méthylate de titane ne contenant plus d'ions chlorure est débarrassé de l'alcool qui l'imbibe et de l'ammoniac par traitement dans le vide en présence d'anhydride phosphorique. C'est une poudre jaune-pâle qui subit facilement l'hydrolyse dans l'air humide et dont le point de fusion est de 209°C, en accord avec Bischoff et Adkins (*loc. cit.*). Sa surface spécifique mesurée par la méthode B. E. T. est de 100 m^2/g. Une méthode d'identification consiste à hydrolyser l'alcoolate de titane en présence d'acide nitrique et de calciner le résidu à 900°C (teneur théorique du méthylate de titane en TiO_2, 46,5 % ; trouvé TiO_2, 47 %).

Il importe de noter que toute élévation de température doit être évitée au cours de la préparation du méthylate de titane. C'est ainsi que dans une tentative d'extraction du méthylate par le benzène *chaud* en vue de le séparer du chlorure d'ammonium, nous avons obtenu après l'évaporation du solvant un résidu jaune foncé, non distillable, ne contenant pas de chlore, dont la teneur en TiO_2 est de 69 %. Pareillement, l'extraction du chlorure d'ammonium par l'alcool méthylique *chaud* a pour effet de laisser un solide contenant du titane et du chlore. D'après Winter ([3]) ce solide résulte de la réaction à température élevée entre l'alcoolate de titane et le chlorure d'ammonium avec formation de chlorotrialcoxyde de titane. Il ressort de ces observations que l'échec de Speer ([6]) dans la préparation des alcoolates de titane en présence d'ammoniac ou d'amines semble être dû au chauffage à reflux du milieu réactionnel en fin d'addition de l'agent alcalin.

L'hydrolyse des alcoolates de titane en présence d'eau liquide conduit à des solides cristallisés dans lesquels l'analyse aux rayons X décèle la présence d'anatase et de rutile ([7]). Pour passer du méthylate de titane à l'hydroxyde et l'oxyde amorphes de ce métal nous avons utilisé la technique déjà employée avec succès, dans la préparation des alumines amorphes ([5]). Nous avons soumis le méthylate de titane chauffé à 100°C à une hydrolyse en phase vapeur en faisant circuler sur l'échantillon de l'air à 90 % d'humidité relative. Cette opération est arrêtée lorsque le poids du solide cesse de décroître.

Le produit répond alors à la formule TiO_2, 0,69 H_2O et il est amorphe aux rayons X ([8]).

Le tableau ci-après donne la composition et la surface spécifique du produit de dissociation de cet oxyde hydraté pour les différentes températures du dernier traitement thermique dans le vide jusqu'à poids constant :

([6]) R. J. Speer, *J. Org. Chem.*, 14, 1949, p. 655.

([7]) A. M. Rubinstein et S. G. Kulikov, *Doklady Ak. Nauk U.R.S.S.*, 67, 1949, p. 1053.

([8]) Etude de structure cristalline aux rayons X effectuée par B. Imelik.

Température (°C).	$\frac{H_2O}{TiO_2}$	Surface spécifique (m²/g).
25	0,62	171
100	0,29	186
150	0,19	186
200	0,10	186
250	0,09	188
300	0,07	176
350	0,06	168
400	0,04	131
450	0,00	114

L'hydroxyde de titane perd la plus grande partie de son eau avant 200° C; au delà de cette température la déshydratation s'achève peu à peu. La surface spécifique ne diminue qu'à partir de 300° C. Toutefois, même à 450° C, au terme d'une déshydratation qui a exigé 20 jours à des températures figurant au tableau, l'oxyde de titane anhydre qui en résulte possède encore une surface spécifique de 114 m²/g, supérieure à celle du méthylate de titane du départ, et reste toujours amorphe aux rayons X.

L'oxyde de titane préparé par voie aqueuse ou sèche est largement utilisé comme catalyseur et support des catalyseurs (9). Il est cependant cristallisé et sa surface spécifique n'excède pas une dizaine de mètres carrés. Il semble que l'hydroxyde ou l'oxyde de titane amorphe, de surface spécifique élevée, doit pouvoir trouver un large emploi en catalyse.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Influence comparative des efforts de traction et de compression sur les caractéristiques magnétiques de l'acier doux.* Note de MM. **Georges Vidal** et **Pierre Lanusse**, présentée par M. Pierre Chevenard.

On sait que, d'une manière générale, une sollicitation mécanique modifie les caractéristiques magnétiques des métaux et alliages ferromagnétiques (1). En mesurant indirectement la variation de perméabilité en courant alternatif, André Langevin et ses collaborateurs (2) ont montré que la variation de cette grandeur en fonction de la valeur de la contrainte de traction exercée se caractérise, dans les aciers, par l'existence d'un accroissement réversible initial, d'un palier réversible intermédiaire et d'une diminution irréversible finale.

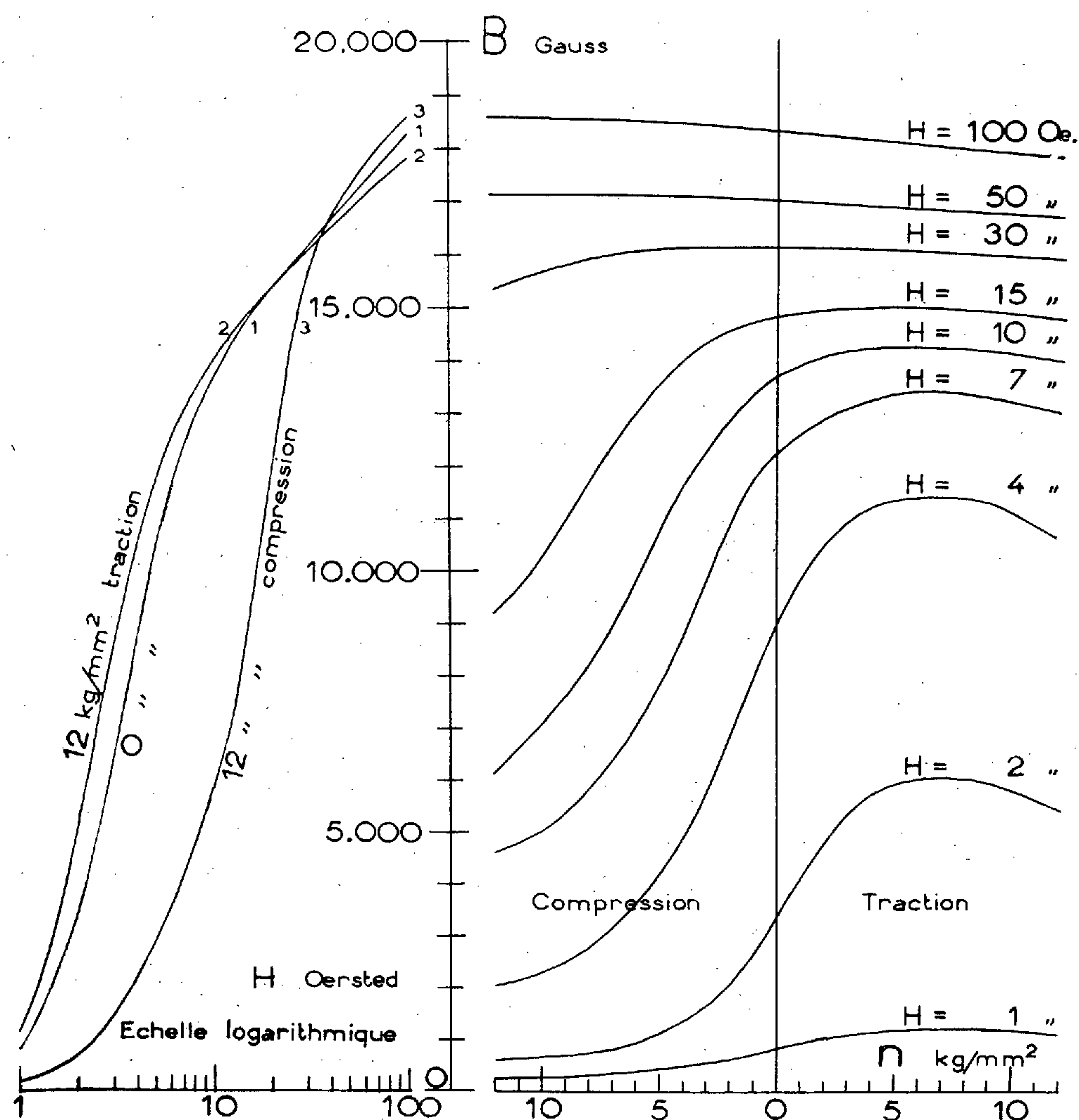
---

(9) H. E. Ries, M. F. L. Johnson et J. S. Melik, *J. Phys. Coll. Chem.*, 53, 1949, p. 638.

(1) Bozorth, *Ferromagnetism*, p. 595-626, Bell Telephone Laboratories, 1952.

(2) André Langevin, Reimbert et Paul, *J. Phys. Rad.*, 11, 1950, p. 596-607.

Dans ces conditions, il nous a semblé intéressant de généraliser ces résultats en comparant, pour différentes valeurs du champ inducteur H exprimé en œrsteds, les effets d'une sollicitation en traction ou en compression sur la valeur de l'induction B exprimée en gauss d'une même éprou-



vette en acier extra-doux à 0,10 % de carbone recuit par refroidissement lent après un maintien de 30 mn à 930° C. Par l'intermédiaire de mors en acier amagnétique à 18 % Cr et 8 % Ni qui sont destinés à éviter la fermeture parasite du champ par la machine d'essai, l'éprouvette à section carrée de 100 m² est montée sur une machine spéciale Schenck qui autorise sans démontage une sollicitation réglable de traction ou de compression. Sur une zone utile de 160 mm de long, l'éprouvette est solidaire d'un perméamètre Iliovici qui est très élastiquement disposé sur la machine

afin de ne pas exercer d'efforts parasites sur l'éprouvette; chacun des essais a été effectué dans l'ordre suivant : application de la contrainte, démagnétisation, application du champ inducteur et mesure de l'induction.

La figure reproduit à gauche les courbes de première aimantation $B = f(H)$ pour trois différentes valeurs de la contrainte exercée, exprimée en kilogramme par millimètre carré; la figure de droite reproduit la variation de l'induction B en fonction de la valeur algébrique de la contrainte exercée pour différentes valeurs du champ inducteur H appliqué; les contraintes sont comprises dans le domaine dit « élastique », c'est-à-dire dans lequel les essais mécaniques classiques ne détectent pas de déformations permanentes. Les remarques suivantes peuvent être faites :

1° Dans le domaine des contraintes exercées, les variations de l'induction sont totalement réversibles;

2° En conformité avec les résultats de A. Langevin (²) mais seulement pour les champs inducteurs faibles et moyens, l'effet d'une contrainte de traction est d'abord d'accroître, ensuite de maintenir sensiblement constante, enfin de diminuer la valeur de l'induction pour un champ inducteur donné; toutefois, dans le cas de l'acier examiné, la variation de l'induction présente un maximum plutôt qu'un véritable palier. Pour des champs inducteurs élevés et en conformité avec les résultats de Villari (³), l'effet d'une contrainte de traction est de diminuer régulièrement la valeur de l'induction pour un champ inducteur donné;

3° L'effet d'une contrainte de compression est de diminuer d'une manière continue et dans une grande mesure l'induction pour des champs inducteurs faibles ou moyens; par contre, l'induction croît et semble tendre vers un maximum pour les champs inducteurs élevés.

En définitive, le début d'apparition du palier de perméabilité en traction, que André Langevin considère comme « lié à une modification de l'état de la matière », ne constitue pas une anomalie à caractère général puisqu'il est inexistant en traction pour les valeurs élevées du champ inducteur et en compression pour toutes valeurs de ce champ.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Textures de recristallisation secondaire dans le fer doux.* Note de M. **Roger Guillaumé**, Mme **Micheline Sternberg** et M. **Paul Lacombe**, présentée par M. Pierre Chevenard.

De nombreux métaux tels que le cuivre, l'argent, l'aluminium ou des alliages tels que les fer-silicium et les fer-nickel subissent après écrouissage élevé suivi de recuit à haute température deux recristallisations successives.

(³) Villari, *Ann. Phys. Chem.*, 126, 1865, p. 87-122.

L'une à grains très fins dite primaire se développe au début du recuit à partir du métal écroui, l'autre dite secondaire est caractérisée par l'apparition de très gros cristaux qui croissent aux dépens de la matrice primaire recristallisée à grains fins.

Nous avons observé un même type de croissance secondaire à gros cristaux, dans du fer doux (Armco). Les conditions d'apparition de ce phénomène sont les suivantes. Le métal initialement à l'état normalisé est écroui de 85 % par laminage à froid puis recuit sous hydrogène sec et purifié en dessous de A_3. La montée en température s'effectue de 20 à 890° en 3 h, puis la température du recuit est maintenue à 890° pendant des durées variant de 3 à 100 h, dans l'intention de vérifier l'existence d'une période d'incubation pour la croissance secondaire. En fait, on observe que la durée d'incubation varie beaucoup pour de faibles différences de composition initiale. Ainsi deux fers de composition suivante :

	C.	P.	S.	Mn.	Cu.	Ni.
A..................	0,04	0,01	0,011	0,04	0,087	0,07
B..................	0,08	0,01	0,012	0,038	0,087	–

donnent respectivement une période d'incubation de 15 et 50 heures. Les cristaux obtenus au-delà de cette période ont des dimensions variant de 1 à 10 cm².

L'orientation cristalline de ces gros grains a été déterminée par rayons X, selon la méthode des diagrammes de Laue en retour, afin de déterminer si ces cristaux possédaient des orientations privilégiées, comme c'est ordinairement le cas dans la recristallisation secondaire. Les orientations de 80 cristaux ont été reportées par leurs pôles (100), sur une projection stéréographique de grand cercle parallèle à la surface des tôles laminées (*fig.* 1) (1). En première approximation, on peut décrire l'orientation des cristaux par la texture (110)[001] analogue à celle des Fe-Si (2), plan (110) des cristaux parallèle à la surface de la tôle laminée et une direction [001] sensiblement parallèle à la direction de laminage). En réalité, on observe que si la dispersion des orientations vis-à-vis du plan (110) pour tous les cristaux est faible ($\leq$ 10°), la plus grande dispersion de la direction [001] ne permet de retenir la texture (110)[001] à 12° près que pour 61 % des cristaux. Les autres cristaux se répartissent de la façon suivante :

28 % ont l'orientation (110)[$1\bar{1}4$] ou (110)[$\bar{1}14$] à 5° près.

11 % ont l'orientation (110)[$1\bar{1}2$] ou (110)[$\bar{1}12$] à 10° près,

ce qui correspondrait à une rotation de la texture simple (110)[001] autour de la normale au plan de la tôle de 19°28′ et 35°16′ respectivement.

(1) Sur la figure 1, 32 orientations seulement ont été reportées pour la clarté de la reproduction.

(2) C. G. Dunn, *Amer. Soc. Metals*, 1949, p. 113.

On peut aussi obtenir des gros cristaux par écrouissage critique du même métal écroui de 83 % mais soumis à un recuit insuffisant pour développer les cristaux secondaires. La figure 2 montre que dans ce cas les cristaux obtenus possèdent toutes les orientations possibles.

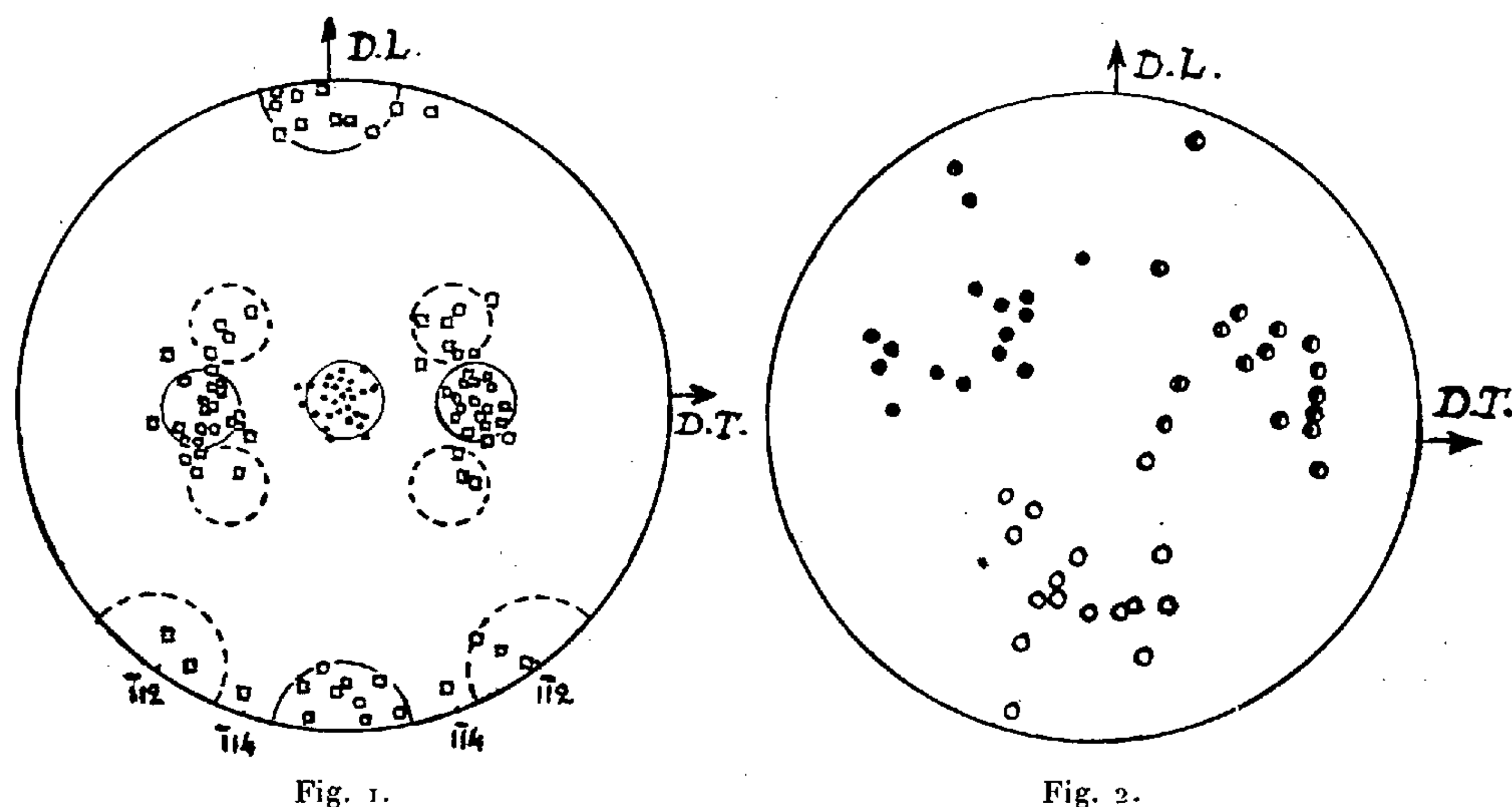


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — Projection stéréographique de 32 cristaux de recristallisation secondaire. Cercles noirs : pôles (110). — Carrés : pôles (100).

Fig. 2. — Projection stéréographique de cristaux d'écrouissage critique.

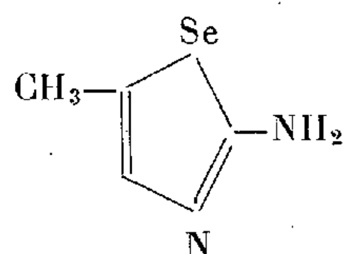
Ces résultats attirent l'attention sur la nécessité de définir les textures de recristallisation secondaire par examen d'un grand nombre de cristaux sans se contenter de décrire la texture par une plus ou moins grande dispersion autour d'une orientation moyenne simple. Ceci est surtout vrai si l'on veut établir un mécanisme de formation des cristaux secondaires par des relations d'orientation cristallographique avec la texture de recristallisation primaire ([3]). Celle-ci est très complexe pour le fer, ce qui peut expliquer les nombreuses orientations secondaires observées. Enfin il n'est pas exclu que les impuretés du fer doux jouent un rôle dans la dispersion des textures par inhibition de la croissance des grains ([4]).

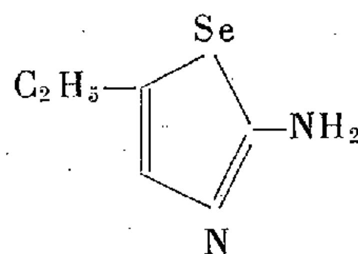
CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèses dans la série du sélénazole.* Note de MM. **Jacques Metzger** et **Pierre Bailly**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'amino-2 méthyl-4 sélénazole et l'amino-2 éthyl-4 sélénazole ont été préparés. Ces deux bases nouvelles sont décrites.

([3]) J. S. Bowles et W. Boas, *J. Inst. of Metals*, 74, 1948, p. 501.
([4]) W. Tangerding, *Archiv. f. Eisenhüttenwesen*, 9, 1935, p. 113.

Dans le cadre d'une étude des hétérocycles fondamentaux de la série des azoles ([1]) nous avons préparé deux nouvelles bases de la famille du sélénazole : l'amino-2 méthyl-4 sélénazole et l'amino-2 éthyl-4 sélénazole [numérotage : azote = 1, sélénium = 3, *cf.* ([2])]





Les seuls dérivés sélénazoliques décrits jusqu'alors étaient préparés à partir de cétones α-halogénées. Nous avons étendu la méthode au cas des aldéhydes α-halogénés.

Sur la sélénourée fraîchement préparée nous faisons agir en proportion équimoléculaire un aldéhyde α-halogéné convenable. La solution aqueuse de chlorhydrate d'amino-2 alcoyl-4 sélénazole résultant de cette condensation peut être directement employée pour d'autres réactions (diazotation, ...). Par concentration sous pression réduite elle donne des cristaux incolores, très hygroscopiques. Traitée par un agent basique convenable elle conduit à la base aminée libre que l'on purifie par recristallisation du benzène ou de l'éther de pétrole. Les picrates de ces bases se laissent préparer sans difficulté. Ils sont assez stables pour supporter des cristallisations successives et leur pureté permet une analyse correcte.

PARTIE EXPÉRIMENTALE : *Sélénourée.* — Cette matière première est préparée par action de l'hydrogène sélénié sur une solution aqueuse de cyanamide portée à une température de 50-60° C. Elle forme des cristaux incolores qui, recristallisés, fondent à 217°. Le rendement rapporté au sélénium mis en œuvre atteint 80 %.

La solution de cyanamide est obtenue par action du gaz carbonique sur la cyanamide calcique à 0°, suivie d'une neutralisation et d'une précipitation du calcium résiduel par l'acide oxalique. Elle se conserve bien si elle est dépourvue d'ions Ca et pour un pH compris entre 6 et 7.

Chloro-2 éthanal. — Nous avons utilisé le semi-hydrate du commerce.

Chloro-2 propanal et chloro-2 butanal. — Ces dérivés ont été obtenus par action, sur les aldéhydes correspondants, soit du chlorure de sulfuryle ([3]) soit du chlore ([4]).

([1]) J. METZGER et B. KOETHER, *Bull. Soc. Chim.*, **20**, 1953, p. 702.

([2]) J. METZGER, *Experientia*, **8**, 1952, p. 62.

([3]) K. GANAPATHI, *Proc. Indian Acad. Sc.*, **14** A, 1941, p. 630.

([4]) H. TABUTEAU et J. GUINOT, *Comptes rendus*, **231**, 1950, p. 234.

Amino-2 sélénazole. — Le semi-hydrate de chloro-2 éthanal est tiédi au bain-marie vers 50° et la quantité équimoléculaire de sélénourée est projetée par petites fractions. La réaction est très vive et exothermique. On maintient le milieu réactionnel à 50° pendant une demi-heure. Le chlorhydrate d'amino-2 sélénazole ainsi préparé est repris par l'eau chaude et le sélénium qui s'est formé est séparé par filtration. La base libre est obtenue en neutralisant la solution de chlorhydrate par la soude ou le carbonate de sodium en quantité calculée; on l'extrait à l'éther, sèche puis évapore l'éther. Après recristallisation de l'éther de pétrole, l'amino-2 sélénazole se présente sous forme d'aiguilles incolores fondant à 121,5°. Cette base avait déjà été préparée par A. W. Hofmann ([5]) par action de la sélénourée sur le dichloro-1'.2' éthoxy éthane, la température de fusion indiquée par cet auteur était de 121°. Nous en avons effectué la synthèse pour établir la validité de la condensation.

Le picrate d'amino-2 sélénazole fond à 209°; analyse de ce picrate $C_9H_7N_5O_7Se$, calculé %, Se 20,95; trouvé %, Se 20,3.

Amino-2 méthyl-4 sélénazole. — Le chlorhydrate de cette base est obtenu par condensation de la sélénourée avec le chloro-2 propanal, dans une réaction analogue à la précédente, bien que moins vive. Il cristallise en feuillets orangé pâle, avec une molécule d'eau qu'il perd par chauffage à 100°. Anhydre il fond à 223°. Il est très hygroscopique.

La base aminée libre se présente sous forme d'aiguilles incolores fondant à 99°. Son picrate fond à 219°.

Analyse du picrate d'amino-2 méthyl-4 sélénazole. — $C_{10}H_9N_5O_7Se$, calculé %, Se 20,71; trouvé %, Se 20,29.

Amino-2 éthyl-4 sélénazole. — Le chlorhydrate de cette base est obtenu par condensation de la sélénourée avec le chloro-2 butanal, dans une réaction encore moins vive que la précédente. Il est également très soluble dans l'eau et l'alcool, hygroscopique et reste volontiers en surfusion. La base aminée libre fond à 63°. Son picrate fond à 213°.

Analyse de la base. — $C_5H_8N_2Se$, calculé %, Se 45,09; trouvé %, Se 46,3.

Analyse du picrate. — $C_{11}H_{11}N_5O_7Se$, calculé %, Se 19,53; trouvé %, Se 19,53.

Les dosages de sélénium ont été effectués d'abord gravimétriquement [*cf.* ([6])] puis, lorsque nous avons pu disposer d'une micro-balance, par une méthode volumétrique plus rapide [*cf.* ([7])].

L'étude de ces bases est actuellement en cours.

([5]) *Lieb. Ann.*, 250, 1889, p. 308.

([6]) M. T. Bogert, *Journ. Amer. Chem. Soc.*, 49, 1927, p. 2011.

([7]) E. S. Gould, *Analytical Chemistry*, 23, 1951, p. 1502; Mc Cullough, *ibid.*, 18, 1946, p. 638.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réduction condensatrice de l'oxyde de mésityle. pentaméthyl-1.3.3.4.4 acétyl-2 cyclopentanol-1*. Note de MM. **Marian Kolobielski** et **Joseph Wiemann**, présentée par M. Marcel Delépine.

La réduction duplicative de l'oxyde de mésityle par voie chimique fournit en plus des produits hydrofuranniques déjà décrits, le pentaméthyl-1.3.3.4.4 acétyl-2 cyclopentanol-1 (I) dont la structure est établie ici.

La réduction de l'oxyde de mésityle par le magnésium et l'acide acétique fournit en grande partie les dérivés de l'α-hydroxytétrahydrofuranne et du dihydrofuranne ([1]), ([2]), ([3]); mais on isole aussi avec un rendement de 5 à 10 % une β-cétone alcool qui est le pentaméthyl-1.3.3.4.4 acétyl-2 cyclopentanol-1 (I). ($C_{12}H_{22}O_2$, C % 73,08; H % 11,22 pour 72,68 et 11,18 calculé. F 52°, $É_{15}$ 130-132°).

Le spectre Raman du produit en solution à 40 % dans le dioxane révèle, en effet, une raie cétonique de fréquence 1700 cm^{-1}.

Ce β-cétole donne : une semicarbozone ($C_{13}H_{25}O_2N_3$, C % 61,22; H % 9,82; N % 16,59 pour 61,14, 9,87 et 16,46 calculé. F 204-205°), une oxime ($C_{12}H_{23}O_2N$, C % 67,61; H % 10,67; N % 6,76 pour 67,56, 10,87 et 6,57 calculé. F 153-154°), une phényluréthane ($C_{19}H_{27}O_3N$, C % 72,06; H % 8,68; N % 4,88 pour 71,89, 8,57 et 4,41 calculé. F 154-155°); cette dernière à été obtenue avec un rendement de 40 % après un séjour de trois mois de la solution éthérée du produit et d'une quantité équimoléculaire d'isocyanate de phényle dans un tube scellé à 0°.

Notre β-cétol se déshydrate facilement en donnant la cétone cyclopenténique (II), dont nous avons antérieurement établi la structure ([4]).

Et même si l'on traite par la 2.4 dinitrophénylhydrazine en solution hydroalcoolique à la température ambiante et en présence d'acide sulfurique, on obtient la 2.4 dinitrophénylhydrazone de la cétone (II), ce qui confirme la structure proposée.

Les différents auteurs ont attribué des formules variées aux produits isolés dans la réduction de l'oxyde de mésityle et ayant des constantes physiques proches de notre produit, ou bien, ils ont attribué notre structure à un produit différent.

Law ([5]) attribue à un produit (F 53-55°; $É_{20}$ 122-123°), la structure d'une ε-dicétone, $CH_3COCH_2C(CH_3)_2C(CH_3)_2CH_2COCH_3$. Un α-glycol diéthy-

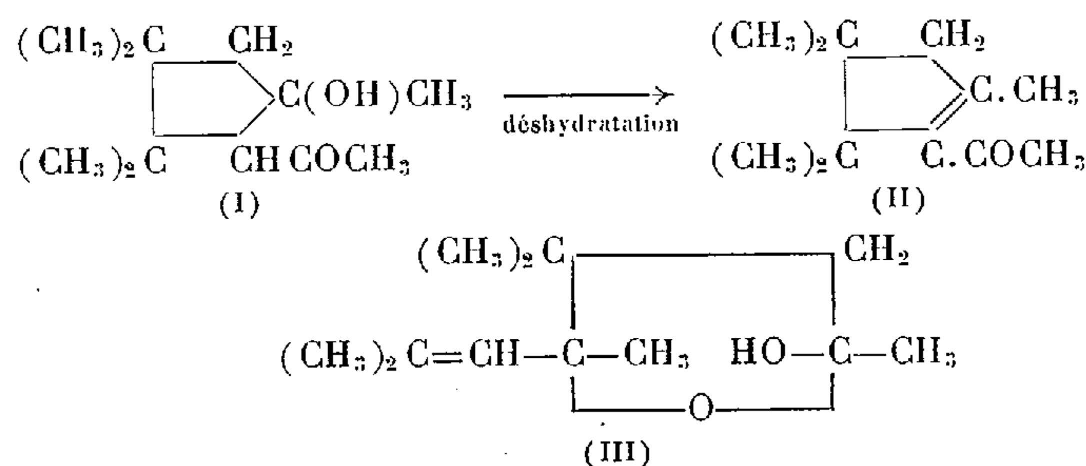
([1]) J. Wiemann et Ch. Glacet, *Comptes rendus*, **226**, 1948, p. 923.
([2]) Ch. Glacet, *Comptes rendus*, **227**, 1948, p. 480.
([3]) Ch. Glacet, *Bull. Soc. Chim.*, (5), **17**, 1950, p. 16.
([4]) M. Kolobielski et J. Wiemann, *Comptes rendus*, **233**, 1951, p. 691.
([5]) *J. Chem. Soc.*, **101**, 1912, p. 1016.

lénique $(CH_3)_2C = CHC(OH)(CH_3)C(OH)(CH_3)CH = C(CH_3)_2$ semble exister dans une fraction analogue selon Wiemann et Glacet (¹), et Glacet (³) attribue cette formule au composé (F 52°,5; $É_{11}$ 122-126°).

Vogel (⁶) attribue notre structure d'un β-cétol cyclopentanique à un produit (F 45°; $É_{20}$ 119-126°) qui est en réalité un α-hydroxytétrahydrofuranne (III)(¹).

Nous n'avons pu jusqu'à présent isoler une ε-dicétone ou un α-glycol diéthylénique bien caractérisé.

Il semble que certains auteurs (⁶) aient été induits en erreur du fait, par nous vérifié, que l'α-hydroxytétrahydrofuranne (III) (par déshydratation ou dans différentes conditions) donne par réarrangement les mêmes dérivés que le β-cétol (I).



Une Note plus détaillée sur la structure des produits provenant de la réduction de l'oxyde de mésityle et sur leurs dérivés paraîtra dans un autre recueil.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Alcoylation des cétones éthyléniques à l'aide de l'amylate tertiaire de sodium.* Note de M. **Jean M. Conia**, présentée par M. Charles Dufraisse.

La méthode d'alcoylation des cétones saturées fragiles par l'intermédiaire de *t*-amylate de sodium, peut s'appliquer aisément aux cétones éthyléniques. Quelques exemples de mono-alcoylation de l'isophorone, de la pipéritone et de la pulégone sont donnés.

L'instabilité notoire des cétones éthyléniques en milieu alcalin n'a pas permis d'étudier beaucoup leur alcoylation. Si Haller (¹) et ses élèves ont abordé le problème par la méthode à l'amidure de Na, seuls Kon (²) et ses collaborateurs l'ont étudié d'une façon systématique en utilisant divers intermédiaires : méthylate, éthylate, amidure, sodium métal. Ils ont constaté que, *dans les*

(⁶) *J. Chem. Soc.*, 1927, p. 598.

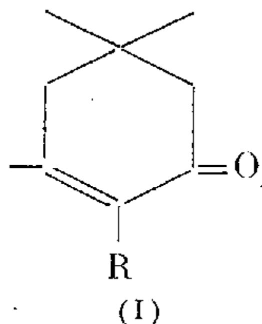
(¹) *Comptes rendus*, **157**, 1913, p. 965; **179**, 1924, p. 120.

(²) *J. Chem. Soc.*, 1923, p. 1361; 1926, p. 1792 et 3101.

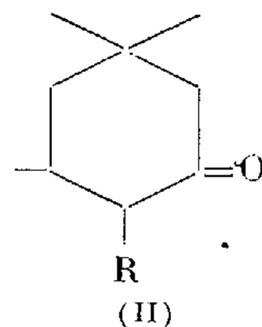
conditions classiques, les cétones éthyléniques ne donnent pas lieu à cette alcoylation (sauf certaines cétones tautomérisables telles que la cyclohexenylacétone et la cyclopenténylacétone). Ainsi l'allylacétone, l'oxyde de mésityle, l'isophorone, la pipéritone etc., ne peuvent s'alcoyler, conduisant le plus souvent à des résines.

La méthode d'acoylation des cétones saturées fragiles par l'intermédiaire du t-amylate de Na ([3]) *a été appliquée avec succès aux cétones éthyléniques.* Nous donnons ici quelques résultats obtenus avec l'isophorone et la pipéritone (qui possèdent le groupement =CH—CO—) et la pulégone $\left(=\underset{\mathrm{R}}{\overset{|}{\mathrm{C}}}—\mathrm{CO}—\right)$. Le mode opératoire déjà décrit consiste à introduire le *t*-amylate benzénique dans le mélange cétone + alcoylant dissous dans l'éther anhydre.

Isophorone. — La *monométhylation* de 138 g d'isophorone I(R=H) par 120 g de CH_3Br et 600 cm³ de *t*-amylate benzénique 1,9 N donne 130 g de cétone plus ou moins méthylée : $É_{18}$ 95°-130°, dont on isole, par rectification soignée, 40 g de *méthylisophorone* brute $C_{10}H_{16}O$, $É_{18}$ 105°-106°. Celle-ci, purifiée par passage par sa semi-carbazone F 195° (N calculé 20,09, trouvé 20,07) accuse les constantes suivantes : $É_8$ 90°, n_D^{21} 1,4798, d^{21} 0,931. La structure I(R=CH_3) est prouvée : *a.* par l'ozonisation qui conduit à l'acide ββ-diméthyl γ-acétylbutyrique (semi-carbazone F 170°); *b.* par le spectre ultraviolet : λ_{max}^{EtOH} : 247 mμ (9600) (pour l'isophorone on a λ_{max}^{EtOH} : 236 mμ (12.300).



(I)



(II)

La *monoallylation* de 35 g d'isophorone par 34 g de bromure d'allyle et 140 cm³ de *t*-amylate 2N donne 24 g d'*allylisophorone* $C_{12}H_{18}O$ I(R=C_3H_5); $É_{11}$ 112°-114°; n_D^{20} 1,4910; d^{20} 0,930; oxime F 84° (N calculé 14,00 trouvé 13,91). Cette cétone, hydrogénée avec le platine Vavon, donne difficilement la cétone saturée II(R = C_3H_7); $É_{10}$ 98°-102°; semicarbazone, F 169° (N calculé 17,57; trouvé 17,70). Cette cétone saturée est facilement accessible d'une autre manière : on prépare l'*allyldihydroisophorone* $C_{12}H_{20}O$ II(R = C_3H_5) par allylation de la dihydroisophorone II(R = H) par la méthode au *t*-amylate ([4])

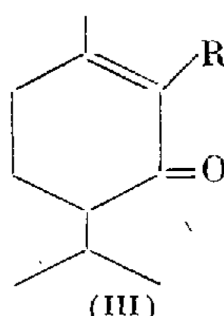
([3]) Jean M. Conia, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, [5], **17**, 1950, p. 533 et 537.

([4]) Il est connu que la dihydroisophorone, traitée par Na et CO_2, conduit à l'acide triméthyl-3.5.5, cyclohexanone-1 carboxylique-2 (*Chem. Zentr.*, 1902, II, p. 1371). La structure du dérivé alcoylé de cette cétone ne fait donc pas de doute.

$É_{10}$ 100°-102° ; n_D^{22} 1,4650 ; d^{22} 0,902 ; oxime F 77° (N calculé 7,18 ; trouvé 7,26). Hydrogénée en présence de platine Vavon, elle conduit aisément à la *propyl-dihydroisophorone* $C_{12}H_{22}O$ II($R=C_3H_7$); $É_{10}$ 100°-101° ; n_D^{20} 1,4536 ; d^{20} 0,886 donnant la même semicarbazone F 169° que la cétone obtenue à partir de l'isophorone.

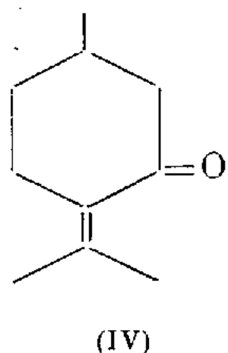
PIPÉRITONE. — Comme l'isophorone, la 1-pipéritone III ($R=H$) donne des dérivés alcoylés, le radical alcoyl se fixant aussi en α du CO sur la double liaison. Ces alcoylpipéritones sont racémiques ; elles ne nous ont pas donné de dérivés caractéristiques. Les rendements sont légèrement inférieurs à ceux obtenus dans les mêmes alcoylations de l'isophorone.

Exemples : *Benzylpipéritone* $C_{17}H_{22}O$ III ($R=CH_2—C_6H_5$) ; $É_{12}$ 194°-197° ; n_D^{19} 1,5420 ; d^{19} 1,016 ; spectre ultraviolet, λ_{max}^{EtOH} : 244 mμ (9.900); *Allylpipéritone* $C_{13}H_{20}O$ III($R=C_3H_5$) ; $É_{12}$ 131°-133° ; n_D^{18} 1,4947 ; d^{18} 0,940 ; spectre ultraviolet, λ_{max}^{EtOH} : 243 mμ (7.600) [pour la pipéritone le spectre ultraviolet donne : λ_{max}^{EtOH} : 236 mμ (15.300)].

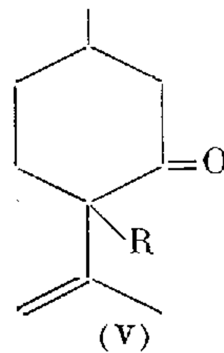


(III)

PULÉGONE. — Les dérivés alcoylés de la *d*-pulégone IV s'obtiennent de même très facilement par la méthode au *t*-amylate avec d'excellents rendements. Ils sont lévogyres et ont la structure V(β-γ-éthylénique) comme le montre leur spectre ultraviolet.



(IV)



(V)

Exemples : *Benzylisopulégone* $C_{17}H_{22}O$ V($R=CH_2—C_6H_5$). $É_{12}$ 178°-180°; n_D^{20} 1,5358; d^{20} 1,017. $[\alpha]_{578}^{20}$ — 59°, 42 ; oxime F commençante : 127°. F nette 137°-138° (N calculé 5,47; trouvé 5,41).

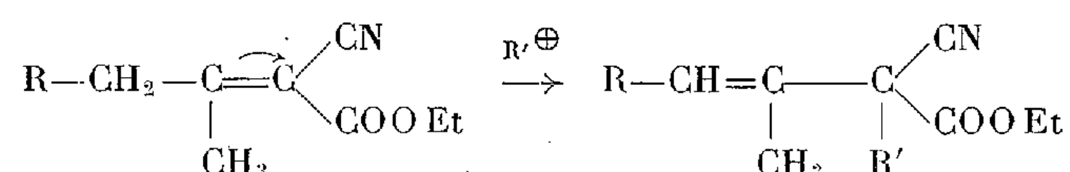
Allylisopulégone $C_{13}H_{20}O$ V($R=C_3H_5$) $É_8$ 109°-111°; n_D^{18} 1,4860; d^{16} 0,941. $[\alpha]_{578}^{16}$ —71°,41 ; semicarbazone F 195°. Cette cétone possède une excellente odeur déjà signalée par Haller et Ramart [1].

On publiera ailleurs, en détail, les résultats obtenus dans les mono- et poly-alcoylations de cétones α-β, β-γ et γ-δ-éthyléniques, choisies dans les diverses séries.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Condensations de l'isophorone avec le dichloro-1.3 butène-2 et avec l'acrylonitrile.* Note de M. **Sylvestre Julia**, présentée par M. Charles Dufraisse.

La substitution de l'isophorone en milieu basique par un réactif cationoïde tel que $CH_3-C(Cl)=CH-CH_2^{\oplus}$ a lieu au carbone α de la double liaison conjuguée avec la fonction carbonyle, là où la densité électronique est la plus forte. Le même mécanisme de réaction a lieu au cours de l'addition selon Michael sur l'acrylonitrile.

En 1938, A. C. Cope et E. M. Hancock ([1]) montrèrent que des esters alcoylidène-cyanoacétiques pouvaient être aisément alcoylés en position α avec déplacement de la double liaison en β, γ



Divers acides ([2]) et cétones α, β-éthyléniques ([3]) furent aussi substitués sur le carbone α de la double liaison, là où la conjugaison avec le carbonyle augmente la densité électronique. D'autre part, les produits de condensation du dichloro-1.3 butène-2 (II) avec des β-céto-esters sont connus pour donner après décarboxylation des cyclénones ([4]). Il était donc intéressant de substituer sélectivement des cétones α, β-éthyléniques par le dichlorobutène (II) et d'étudier les produits de cyclisation.

H. A. Bruson et T. W. Riener ([5]) ont très récemment publié une brève note sur la cyanoéthylation de l'isophorone (I) en présence de triton B et considèrent que le produit monosubstitué obtenu dans ces conditions porte le groupement cyanoéthyle en position 6. Par hydrolyse alcaline de ce céto-nitrile, ces auteurs aboutirent à un céto-acide F 76°. Les conclusions de ces auteurs nous incitent à publier dès maintenant les résultats que nous avons obtenus en substituant l'isophorone (I) par des réactifs cationoïdes en présence d'amylate tertiaire de sodium ([6]).

([1]) *J. Amer. Chem. Soc.*, **60**, 1938, p. 2903 et travaux ultérieurs.

([2]) A. J. Birch, *J. Chem. Soc.*, 1950, p. 1551.

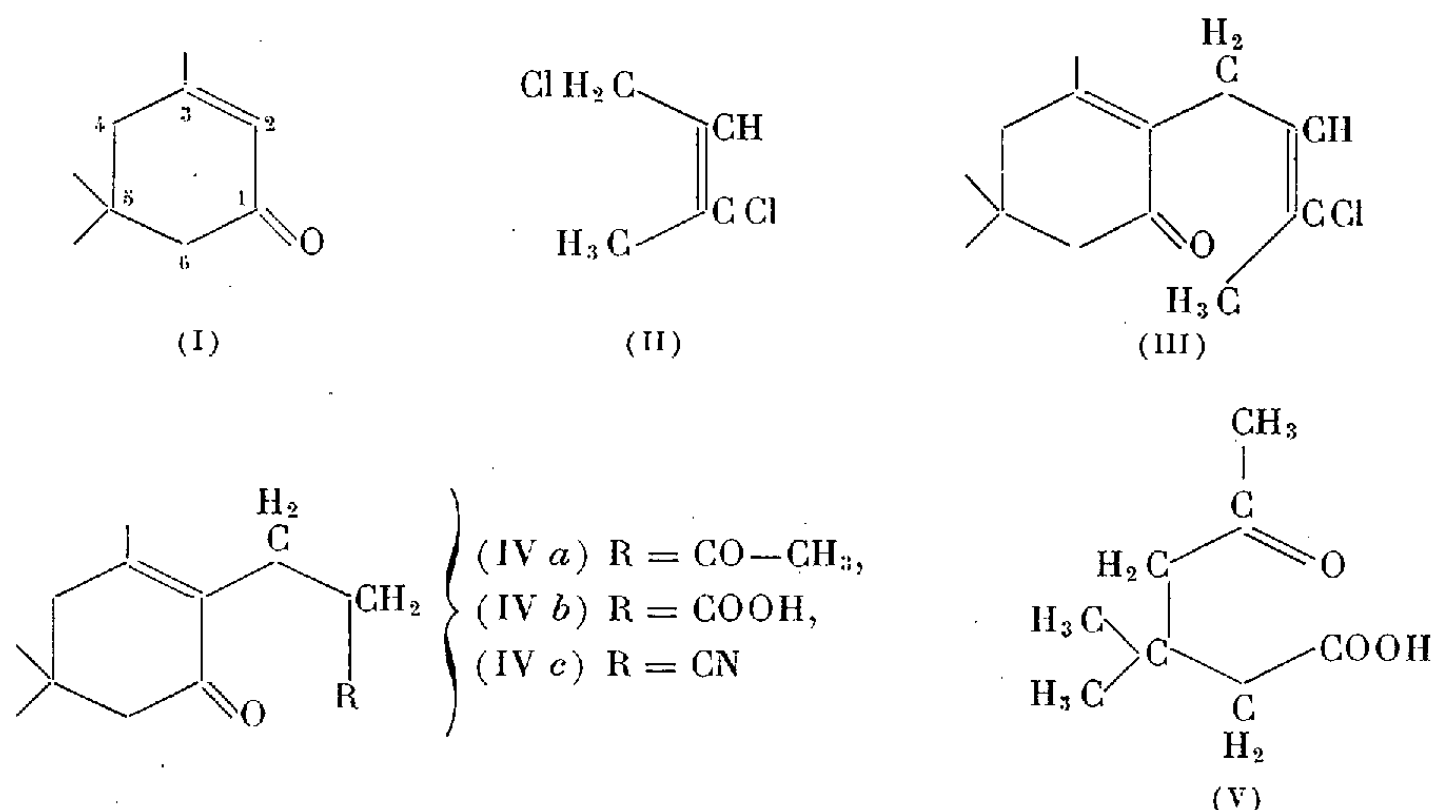
([3]) H. A. Bruson et T. W. Riener, *J. Amer. Chem. Soc.*, **65**, 1943, p. 18; A. J. Birch, J. A. K. Quartey et H. Smith, *J. Chem. Soc*, 1952, p. 1768; J. M. Conia, *Comptes rendus*, **237**, 1953, p. 910; *Ann. Chim.*, **8**, 1953 (sous presse).

([4]) O. Wichterle, J. Prochazka et J. Hofman, *Chem. Abstr.*, **42**, 1948, p. 8162; V. Prelog, P. Barman et M. Zimmermann, *Helv. Chim. Acta*, **32**, 1949, p. 1284.

([5]) *J. Amer. Chem. Soc.*, **75**, 1953, p. 3585.

([6]) Cet alcoolate de sodium avait été utilisé avec succès pour alcoyler diverses cétones, G. Vavon et J. M. Conia, *Comptes rendus*, **223**, 1946, p. 157 et 245; J. M. Conia, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1950, p. 533 et 537.

Dans les deux cas étudiés, la dégradation des produits obtenus semble prouver que la substitution a eu lieu en position 2.



Le dichloro-1.3 butène-2 (II) réagit avec l'isophorone (I) en présence de *t*-amylate de sodium en solution toluénique pour donner une chlorobuténylisophorone (III); E_{18} 159°; n_D^{15} 1,5095; λ_{max} 244 mμ, log ε 4,04; dinitro-2.4 phénylhydrazone, aiguilles soyeuses orange-rouge F 134°; semicarbazone, aiguilles prismatiques F 135°. En règle générale, les chlorobuténylcyclanones traitées par l'acide sulfurique concentré froid, avaient toujours conduit directement aux polycyclénones formées par déshydratation des δ-dicétones intermédiaires, encore jamais isolées jusqu'à présent. Il a été ainsi surprenant de constater que le traitement de la chlorobuténylisophorone (III) par l'acide sulfurique concentré froid livrait la δ-dicétone correspondante (IV *a*); $É_{0,5}$ 115°; n_D^{15} 1,4924; λ_{max} 246 mμ, log ε 4,08; *mono* dinitro-2.4 phénylhydrazone, prismes orange F 171°; *bis*-semicarbazone, aiguilles F 200°. En milieu alcalin, cette δ-dicétone perd aisément une molécule d'eau pour aboutir à une diénone bicyclique, dont la constitution est encore à l'étude. La structure de la dicétone (IV *a*) est prouvée par ozonation en diméthyl-3.3 oxo-5 hexanoïque (V), isolé sous forme de sa semicarbazone F 168°, identique avec un échantillon obtenu par dégradation de l'isophorone (I) ([7]). Le groupement —CO—CH_3 dégradé par l'hypobromite de sodium, conduit à un cétoacide (IV *b*). Ce cétoacide traité par une solution méthanolique de chlorhydrate de dinitro-2.4 phénylhydrazine, donne directement l'hydrazone du cétoester méthylique correspondant, aiguilles vermillon F 126°, identique avec celle obtenue par la méthode suivante.

La condensation de l'isophorone et de l'acrylonitrile en présence d'une

([7]) A. W. Crossley et C. Gilling, *J. Chem. Soc.*, 95, 1909, p. 19.

quantité catalytique d'amylate tertiaire de sodium donne en effet le cétonitrile (IV *c*); $É_{0,5}$ 125°; n_D^{21} 1,4930; λ_{max} 242 mμ, log ε 4,07; dinitro-2.4 phénylhydrazone, prismes rouge F 163°; semicarbazone, aiguilles F 190°. La constitution de ce cétonitrile est confirmée par ozonation en diméthyl-3.3 oxo-5 hexanoïque (V) dont la semicarbazone F 168° est identique avec un échantillon authentique. Ce cétonitrile est hydrolysé par la soude en cétoacide correspondant (IV *b*); prismes F 75°; λ_{max} 244 mμ, log 4,08. La dinitro-2.4 phénylhydrazone du cétoester méthylique correspondant fond à 126° et ne donne pas de dépression du point de fusion par mélange avec l'échantillon obtenu plus haut à partir du produit de dégradation de la dicétone (IV *a*).

CHIMIE INDUSTRIELLE. — *Sur la thermolyse des huiles lourdes en présence d'eau et d'oxygène.* Note de M. **Jean Teitgen**, présentée par M. Louis Hackspill.

La thermolyse des huiles lourdes, en présence d'eau et d'oxygène, fournit des hydrocarbures saturés, des oléfines, à l'exclusion de dioléfines, et des produits d'oxydation constitués principalement par l'anhydride carbonique et des asphaltes. Il ne se forme ni alcools, ni aldéhydes, ni cétones. Le mécanisme des réactions dépend étroitement de la pression et de la nature du catalyseur.

Les essais qui ont fait l'objet d'une Note précédente [1] ont été continués sur les mêmes huiles, en tenant compte des facteurs température, pression, nature de la substance de contact, influence de l'oxygène.

En ce qui concerne la formation de produits gazeux (tableau 1) une élévation de la température conduit à une formation croissante de carbures saturés, composée surtout de méthane et d'éthane. Aux températures élevées, la formation d'éthane diminue au profit de celle du méthane. La variation est moins sensible en présence de silicagel. Il y a alors formation de carbures en C_3 et C_4 jusqu'à 590°, tandis qu'en absence de silicagel, il n'y en a plus à 490°.

Tableau I. — *Composition centésimale du mélange gazeux en fonction de la température, en présence (a) et en absence de silice (b)*

Température	H^2.		Oléfines.		Carbures saturés					
					C_1.		C_2.		$C_3 + C_4$.	
°C.	*a.*	*b.*	*a.*	*b.*	*a.*	*b.*	*a.*	*b.*	*a.*	*b.*
420...	24	22,2	4	4,8	29,2	40	41,8	32,8	1	0,35
450...	16,5	12	3	1,6	40	42,7	37,5	42,7	4	1,2
490...	9	4,4	1	1,3	51,5	58	35,5	35,7	2,5	»
525...	4,8	4,3	1	1	60,3	65,6	32,5	28,1	0,7	»
590...	3,5	3,5	1	0,5	75,5	95	19	»	0,9	»

(1) Maillard et Teitgen, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 1625.

Le tableau II rend compte de l'influence des conditions de travail : il se rapporte à la température de 400°.

TABLEAU II.

Composition de la phase gazeuse en fonction des conditions expérimentales (400°).

Conditions.	CO_2.	H_2.	Oléfines.	Carbures saturés.
200 atm, présence de silice, sans air.......	traces	24	5	70
1 » » » »	»	25,5	24,4	44,9
0,5 » » » »	»	27,8	29	41
1 » » » avec air.......	22,4	29,8	20,2	26,9
1 » » fer, avec air.......	17,3	0	20,5	62

Une pression élevée réduit très fortement la teneur en oléfines des gaz, très peu celle en hydrogène. Ceci conduit à admettre un mécanisme des réactions différent de celui sous basse pression.

La présence d'air entraîne une production importante de CO_2 aux dépens surtout des carbures saturés.

Le remplacement de la silice par du fer conduit à un mélange gazeux exempt d'hydrogène, riche en carbures saturés, mais dont la teneur en oléfines n'a pas varié, ce qui oblige aussi à admettre une modification du mécanisme des réactions. L'absence d'hydrogène s'explique par la réduction de l'oxyde de fer formé en présence d'air.

Produits condensables. — Ils ont été fractionnés et examinés aux points de vue oxydation et degré de non saturation (indice d'iode).

L'intervalle de distillation s'étend pratiquement de 50 à 400°. Pour les températures de thermolyse supérieures à 450°, 80 à 90 % de l'huile craquée distillent avant 350°.

La formation de *produits acides*, très faible à 300°, est nulle au-dessus de 400°. Dans tout le domaine de température étudié, il ne se forme ni alcools, ni aldéhydes, ni cétones.

Le degré de non-saturation varie, irrégulièrement d'ailleurs, d'une fraction à l'autre. Pour toutes les fractions, sauf pour le résidu à 350°, le degré de non-saturation est plus élevé lorsqu'on travaille en présence de silice. La recherche des *diènes* a toujours donné des résultats négatifs.

Asphaltes [2]. — Les quantités d'asphalte formées varient avec les conditions de traitement et sont particulièrement élevées en présence de fer. Les valeurs ci-après ont été obtenues à 400°.

---

(2) Asphalte total : insoluble dans l'éther de pétrole; asphalte dur : insoluble dans le benzène bouillant.

Conditions.	Asphalte (% d'huile). Total.	Mou.	Dur.
Pression atmosphérique, sans air, présence de silicagel....	0,26	0,1	0,16
» » avec » »	0,52	0,13	0,39
Pression réduite (0,5 atm) avec air, présence de silicagel...	1,6	0,13	1,47
» atmosphérique, avec air, présence de fer.........	3,53	0,7	2,83

Il peut aussi se former des produits de réaction avec la substance de contact. C'est ainsi qu'il a pu être isolé un acide silico-organique, soluble dans l'eau, lors d'essais effectués à 450°, en présence d'eau, d'air et de silico-aluminates analogues à ceux employés dans le cracking catalytique.

GÉOLOGIE. — *Le Crétacé moyen dans le prolongement Sud-Oriental de la fosse Vocontienne.* Note de M. **Jacques Fromaget**, présentée par M. Charles Jacob.

Cette Note s'ajoutant à mes précédentes communications sur le Crétacé des Alpes-Maritimes [1] résume mes observations de ces trois dernières années.

Les couches les plus anciennes du Crétacé moyen reconnues au Sud de la Chaîne de l'Audibergue sont situées dans un couloir, bordé de failles verticales Nord-Sud, déjà signalé par A. Guébhard, aux Gras dans la région d'Escragnolles. Elles contiennent avec des Ammonites de l'Aptien supérieur : *Acanthohoplites seunesi*, *Hypacanthoplites nolani*, *H. milletianus*, etc. des Ammonites de l'Albien inférieur et moyen : *Phylloceras* cf. *velledæ*, *Kosmatella agassiziana*, *Uhligella walleranti*, *Lyelliceras lyelli*, *Hoplites dentatus*, *Oxytropidoceras roissyi*, *Uhligella balmense*, *Latidorsella latidorsata*, *Puzosia mayoriana*, *Douvilleiceras mammillatum*, etc. Ces formations : calcaires jaunes et poudingues gréseux et glauconieux avec petits galets siliceux, ne contiennent pas les éléments les plus caractéristiques de l'Albien inférieur : les *Leymeriella* des groupes de *tardefurcata* et de *regularis*. Ces Ammonites, signalées par M. Ch. Jacob à Gourdon existent aussi à la Malle du Bar.

Le gisement des Gras paraît marquer, dans le Sud-Ouest des Alpes-Maritimes, l'extrême avancée de la transgression de l'Aptien supérieur et de l'Albien, et l'absence de l'horizon de Clansayes à la Malle et du Leymeriellien aux Gras traduit des oscillations de la mer au cours du Crétacé moyen, indépendantes des mouvements qui ont disloqué la région.

Au Nord de l'Audibergue, la longue dépression qui borde cet anticlinal, de Séranon à Bezaudun fournit une coupe du Crétacé moyen des plus suggestives : le Bédoulien calcaire, gris clair, est souvent inséparable de

[1] *Comptes rendus*, **230**, 1950, p. 312, 453 et 554.

son substratum barrémien; ses deux horizons : l'inférieur à *Cheloniceras albrechti-austriæ* et *C. cornuelianum* et le supérieur à *Parahoplites deshayesi* s'observent entre Caille et la Haute Vallette avec, à Séranon, un horizon de base contenant une faune spéciale semblable à celle de Crimée, étudiée en particulier par Rouchadzé, et contenant des Ammonites déroulées appartenant au genre *Heteroceras* ou à des genres voisins : *Colchidites*, *Arguethites*, *Imerites*, des Ammonites du Bédoulien classique : *Ancyloceras matheroni*, *Costidiscus recticostatus*, *Parahoplites weissi*, *Puzosia matheroni*, *Saynella termieri*, *Cheloniceras albrechti-austriæ* et d'autres propres au Barrémien : *Desmoceras charrieri* et *Matheronites feraudi*. Ce Bédoulien supporte à l'Est de Séranon des marnes noirâtres appartenant au Gargasien et à tout l'Albien. Les fossiles recueillis dans ces marnes sont à Andon (vallon de la Moulière) :

1. Dans le Gargasien, *Diadochoceras nodosocostatum*, *Aconoceras nisus*, *Dufrenoya furcata*, *Hypacanthoplites nolani*, *Sanmartinoceras trautscholdi*, etc.

2. Dans l'horizon de Clansayes (béton), *Phylloceras rouyanum*, *Uhligella convergens*, *Acanthohoplites aschiltænsis*, *A. bigoureti*, *Sanmartinoceras trautscholdi*, *Hypacanthoplites nolani*, *H. sarasini*, *H. multispinatus*, *H. jacobi*, *Cheloniceras cornuelianum*, *C. subnodosocostatum*, des Polypiers (*Trochocyatus*), de nombreux Gastéropodes et des Lamellibranches.

3. Dans le Douvilleiceratien, la partie inférieure ou Leymeriellien est bien représentée par *Leymeriella tardefurcata*, *L. rencurelensis*, *L. regularis*, *Proleymeriella schrammeni*, *Epileymeriella hitzeli*, *Plicatula radiola*, etc.

4. Dans sa partie supérieure ou Protohoplitien se trouvent *Phylloceras subalpinum*, *Uhligella walleranti*, *Douvilleiceras mammillatum*, *D. inæquinodum*, *Anahoplites steinmanni*, *Lyelliceras lyelli*, *Hamites elegans*, des éponges, etc.

5. Dans l'Albien moyen ou Hoplitien existent *Hoplites dentatus*, *Lyelliceras lyelli*, *Dipoloceras* cf. *delaruei*, *Oxytropidoceras roissyi*, etc.

6. L'Hystérocératien et le Vraconien sont représentés par une grande épaisseur de grès marneux et glauconieux avec fossiles assez rares : *Pervinquieria inflata*, *Hyphoplites falcatus*, *Stoliczkaia dispar*, *Turrilites bergeri*, etc.

7. Ces grès glauconieux passent à la série cénomanienne qu'ils forment en entier avec des bancs calcaires; leurs fossiles caractéristiques sont cités dans une Note antérieure [2].

Dans la région des Bastides de la Valette, les calcaires gris du Bédoulien reposant sur ceux du Barrémien montrent leurs deux horizons et ont donné : l'inférieur, *Parahoplites weissi*, *Cheloniceras albrechti-austræ*, *C. cornuelianum*, etc. et le supérieur, *Parahoplites deshayesi*.

---

[2] *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 453.

Au-dessus, d'épaisses marnes noires avec intercalations calcaires ont fourni, près de leur base, *Dufrenoya furcata*, *Neohibolites semicanaliculatus*, *N. aptiensis* et à leur partie supérieure des fossiles de l'horizon de Clansayes et de l'Albien : *Hypacanthoplites jacobi*, *H. nolani*, *Parahoplites campichei*, *Beudanticeras beudanti*, *Epileymeriella hitzeli*, *Belemnites minimus*, *Plicatula radiola*, etc.

Ces couches passent à des marnes gréseuses et glauconieuses avec intercalations calcaires appartenant à l'Albien et à tout le Cénomanien. Les séries cénomaniennes et vraconiennes sont encore bien développées dans les régions situées plus à l'Est : Gréolières, Coursegoules, Bezaudun. Les subdivisions établies dans les régions de Gourdon et d'Escragnolles sont valables ici avec les mêmes faciès littoraux, toutefois un peu moins siliceux, avec Orbitolines dans la partie inférieure, et Exogyres au-dessus où les Ammonites sont assez abondantes.

En conclusion, on remarquera :

1° La découverte à Séranon d'un Bédoulien à faune de Crimée amorcé par le Barrémien à *Heteroceras* décrit par W. Kilian à la Montagne de Lure (3);

2° La découverte de l'Aptien supérieur et de l'Albien inférieur dans les régions des Gras et d'Andon, à la bordure Sud de la Fosse vocontienne.

GÉOLOGIE. — *Le réseau hydrographique des Doukkala au Quaternaire récent.* (*Würmien*). Note (*) de M. **Georges Choubert**, présentée par M. Paul Fallot.

La plaine des Doukkala récemment décrite par M. Gigout (1) reçoit une série d'oueds issus pour la plupart du massif hercynien des Rehamna. Certains de ces oueds ont un cours simple et plus ou moins rectiligne (Oued Faregh); d'autres, au contraire, en débouchant dans la plaine se divisent en deux ou plusieurs bras, actuels ou anciens. C'est en particulier le cas de l'Oued Bouchane, qui contourne le massif des Rehamna par le Sud (O. Ben Guerir), draine le massif granitique des Rehamna et débouche dans la plaine dans la région de Louis-Gentil.

Les alluvions récentes sablonneuses et limoneuses de cet oued sont faciles à reconnaître grâce à la présence d'éléments granitiques : grains de quartz translucide et de feldspath rose, provenant du granite des Rehamna.

---

(3) *Bull. Soc. Géol. F.*, 3e série, **16**, 1888, p. 663.

(*) Séance du 10 août 1953.

(1) Études géologiques sur la Meseta marocaine occidentale (*Thèse*). *Notes et Mém. Serv. Géol. Maroc*, n° 86, 1951, p. 179-203.

Une autre caractéristique de ces alluvions est une abondance extraordinaire de silex taillés (chaque camion de ce sable granitique en contient plusieurs litres) [2]. Ils appartiennent généralement à un industrie atypique de facture moustéro-atérienne, ne comportant plus de pointes pédonculées. Une industrie semblable a été retrouvée par A. Ruhlmann dans la grotte de Dar es Soltane et décrite sous le nom de « Moustérien décadent » [3]. Elle est immédiatement postérieure à l'Atérien et précède l'Ibéro-maurusien et le Néolithique.

M. Gigout vient de démontrer l'âge würmien des limons rouges superficiels [4] auxquels les alluvions limoneuses et sablonneuses de l'O. Bouchane passent latéralement. Leurs couches supérieures, qui contiennent cette industrie, dateraient donc de la fin du Würm. A cette époque, le réseau des bras divergents de l'Oued Bouchane était encore parcouru par des cours d'eau pérennes. Il est vraisemblable que leurs berges, habitées par une population relativement dense, étaient boisées (lieux de chasse).

L'Oued Bouchane actuel est à sec. Ses crues sont captées aux fins d'irrigation. Antérieurement à l'édification du captage, elles pouvaient emprunter les deux bras les plus orientaux (dont un passe par S^i^ Bennour) qui se réunissent près de S^i^ Smain (S^i^ Smail). On parle encore des crues conjuguées de l'Oued Bouchane et de son affluent, O. Aoujja, qui auraient atteint et inondé les environs de S^i^ Smain. Plus loin en aval, on arrive à reconstituer assez facilement le dernier tracé de l'Oued Bouchane jusqu'aux environs de Mazagan, où il se jetait dans la mer.

La cartographie détaillée de la plaine des Doukkala (effectuée en partie en compagnie de G. Bryssine) a permis de reconnaître toute une série d'autres bras divergents du même O. Bouchane. Le plus intéressant est son bras gauche (Ouest), qui allait se jeter à la mer à Safi. Il empruntait pour cela la vallée morte qui traverse la zone des collines (Jurassique et Pliocène) qui s'étend entre Jemaa Sahim et Safi. Ce bras fait un angle de 90° avec le bras sub-actuel de S^i^ Bennour-Mazagan.

D'autres bras (quatre à cinq) divergent au milieu de cet angle. Leurs tracés sont complexes; ils décrivent souvent des courbes inattendues et comportent des tronçons Nord-Sud alternant avec des tronçons Est-Ouest. Leurs larges vallées sont souvent à peine perceptibles; ailleurs elles sont dissymétriques, avec une des berges formant encore falaise. Certains cours sont envahis par des sables dunaires (rmel).

---

(2) On trouve ces silex taillés sur le pourtour ou dans les déblais des anciens « rhdirs » (bassins d'accumulation d'eau), profonds de quelques mètres. L'établissement de ce réseau de « rhdirs » doit remonter à plusieurs siècles.

(3) A. Ruhlmann : La grotte préhistorique de Dar es Soltane. *Coll. Hespéris, Inst. Hautes Études Marocaines*, n° 11, 1951, 210 pages.

L'ensemble de ce réseau divergent a la forme d'un gigantesque éventail de déjection, dont les différents bras sont entaillés dans le plateau quaternaire, formé par les limons anciens, et comblés par les alluvions limoneuses würmiennes.

L'âge de ce réseau divergent doit être relativement ancien, car dans la plupart de ces vallées à fond plat on finit par trouver des restes de terrasses encroûtées. Si l'on attribue les limons anciens aux deuxième pluvial (Mindel), les terrasses encroûtées correspondraient au troisième pluvial (Riss) ([4]).

Cet éventail bute au Nord-Ouest contre la barrière de dunes villafranchiennes du Sahel, qui s'aligne depuis la région de Tnine Rharbia (au Sud-Ouest) par Sebt Saïs jusqu'à S[i] Smain et Arbaa Moghress (au Nord-Est). Seuls les deux bras externes ont réussi à atteindre la mer, respectivement à Safi et à Mazagan.

Cette disposition pose un problème de morphogénèse difficile à résoudre. En avant de la barrière dunaire les bras divergents ont largement « évidé » les limons inférieurs en exhumant d'autres alignements dunaires villafranchiens. Quel était le mécanisme de cet évidage, et surtout où et comment est parti le matériel démantelé? Faut-il évoquer l'érosion karstique dans les dunes du Sahel dont l'importance a été révélée par M. Gigout ([1]) : l'évacuation du matériel de démantèlement se serait alors faite par des oueds souterrains. Ou bien faut-il supposer une action des agents éoliens agissant sur les dépôts meubles des crues. Effectivement l'action du vent a été très intense dans les Doukkala au Quaternaire récent : cela est démontré par l'abondance de sables dunaires récents qui s'amoncellent de préférence à proximité des oueds importants, ce qui indique bien leur origine à partir des alluvions de ces oueds.

GÉOLOGIE. — *Le Précambrien I et le Précambrien II du Sarho.* Note de M. **Jean Hindermeyer**, transmise par M. Paul Fallot.

Le Précambrien I est localisé au bord nord du Sarho : ortho-gneiss de Skoura et (?) granite d'Imiter. *Le Précambrien II* comprend des schistes peu métamorphiques (contact) traversés par une série post-tectonique : andésites; diorites, granodiorites et granites calco-alcalins; faciès de bordure à grain fin; aplites et pegmatites; venue doléritique (par ordre de mise en place).

Le Précambrien apparaît dans la boutonnière anticlinale du Sarho qui s'allonge ENE-WSW sur 150 km, entre la Tarhia du Dra à l'Ouest et la zone d'abaissement axial qui la sépare à l'Est de l'Ougnat; sa largeur Nord-Sud est de 30 à 50 km.

Son socle est formé de schistes peu métamorphiques, attribués au

([4]) G. Choubert, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 826.

Précambrien II (dernière chaîne précambrienne) ([1]), ([2]) et traversés par un complexe éruptif post-tectonique, surtout granodioritique. En outre, sur la bordure nord de la chaîne, existent deux éléments, que j'attribue au Précambrien I (avant-dernière chaîne précambrienne) : *a.* les orthogneiss, signalés entre Ouarzazate et Skoura ([3]); *b.* un petit massif (1,5 km × 2 km) d'un granite découvert à 3 km au Sud d'Imiter, en boutonnière sous des tufs et des brèches volcaniques du Précambrien III, qui en renferment des galets.

Une faible orientation du granite, la présence de muscovite, abondante dans ses aplites, et l'intense degré d'arasement du massif, sont des caractères inconnus parmi les autres granites du Sarho. On peut considérer, au moins provisoirement, que le granite d'Imiter appartiendrait à la deuxième venue du Précambrien I : celle du granite de Tazenakht, de composition analogue.

Les gneiss de Skoura et le granite d'Imiter jalonneraient ainsi, sur la bordure nord du Sarho, un élément de la chaîne du Précambrien I.

LE PRÉCAMBRIEN II. — 1° *Le matériel sédimentaire et son métamorphisme.* — L'attribution au Précambrien II de la série des schistes du Sarho est basée sur l'absence ou la faiblesse du métamorphisme régional, et sa direction dominante NE-SW à ENE-WSW. L'étude en lames minces de ces schistes, faite avec la savante collaboration de Mme E. Jérémine, n'a livré jusqu'à présent aucun indice certain de métamorphisme régional. Elle révèle par contre un métamorphisme de contact faible, dû aux granodiorites post-tectoniques, et dont sont résultés : phyllades, schistes micacés et tachetés (andalousite et cordiérite), leptynolites, cornéennes. L'auréole de métamorphisme ne dépasse pas en général 5 à 6 km. L'intensité de ce métamorphisme, à distance donnée du granite, est très variable : au contact même, on trouve aussi bien des schistes micacés (feldspathisés ou non) que de véritables grès à grains clastiques et ciment de silice et phyllites chloriteuses.

Ces variations semblent surtout fonction des différences lithologiques du matériel sédimentaire initial. Les quartzites sont rares. De minces lentilles de conglomérats à galets roulés (taille de 0,5 à 10 cm) s'interstratifient dans la série, et correspondent peut-être à des émersions locales. L'épaisseur totale ne paraît pas inférieure à 3 000 m.

2° *La dernière orogénie précambrienne et les roches éruptives post-tectoniques.* — *a.* La direction des schistes est comprise entre NE-SW et ENE-WSW, en particulier dans le Sarho central (feuille Dadès 7-8).

([1]) G. CHOUBERT, XVIIIe *Congrès Géol. Intern. Londres* 1948, Part XIV, 1951, p. 32.

([2]) E. FAUVELET et J. HINDERMEYER, *Comptes rendus*, **234**, 1952, p. 2626.

([3]) J. HINDERMEYER, *C. R. somm. Soc. Géol. Fr.*, n° 3, 1953, p. 34-35.

Cependant, au Nord et à l'Est d'Iknioun, leur direction devient NNW, avec une schistosité oblique nettement marquée.

L'aspect monoclinal de la série, à pendage général 20 à 30° NNW est rompu, sur le bord nord du Sarho central par deux anticlinaux principaux d'axe ENE-WSW, accompagnés de plis accessoires.

b. La dernière orogénie précambrienne a été suivie dans le Sarho par deux séries d'intrusions, dans l'ordre suivant :

1. Immédiatement après les mouvements paroxysmaux : *a*. intrusions filoniennes (et épanchement ?) d'andésites ; *b*. différenciation d'une « série lithologique à magma granitique » donnant du métamorphisme de contact : diorites, diorites quartziques, granodiorites, granites calco-alcalins ; *c*. phase d'érosion.

Les andésites a sont localisées surtout dans le Sarho ouest, en filons dans les schistes, ou en massifs verdâtres, diaclasés et altérés ; elles sont traversées par la série granitique *b* qui en renferme des enclaves et des septa. Au contact s'observent des phénomènes d'endomorphisme avec passages à des microdiorites et diorites (Sidi-Flah ; Bouskour, où H. Vincienne avait déjà noté ce phénomène).

La « série lithologique à magma granitique » b forme une suite de massifs intrusifs à bords arrondis ; ils recoupent généralement la direction des schistes encaissants dont ils contiennent des enclaves. Deux lambeaux de schistes (1 à 3 km) sont conservés entre Iknioun et Tiouit, au toit du batholite granodioritique. Ce dernier présente parfois (Est de Mikkeb, J. Tassameurt, etc.) un faciès de bordure à grain fin (0,5 à 1,5 mm) ou microgrenu. Des taches dioritiques dans les granites calco-alcalins (« faciès de variations » au sens de Lacroix) rendent plausible une différenciation vers l'acide du magma granitique. La série est recoupée par des filons aplitiques et de rares pegmatites, enfin par une venue doléritique.

2. Coulées volcaniques discordantes, associées aux venues tardives de microdiorites quartziques et surtout de granites et microgranites généralement alcalins, traversant les roches *a* et *b*.

Consécutives à des mouvements posthumes, ces venues tardives appartiennent déjà au Précambrien III inférieur [2]. *La discordance qui les précède marque la fin du cycle orogénique du Précambrien II.*

GÉOLOGIE. — *L'enracinement de la Montagne-Noire, entre Olargues et Saint-Chinian (Hérault).* Note de M. **Georges Denizot**, transmise par M. Pierre Pruvost.

Dans sa partie centrale, la Montagne-Noire est constituée de Cambrien et Silurien inférieur [1], avec les subdivisions suivantes, de bas en haut :

(1) M. Thoral, *Bul. Carte géol. France*, n° 192, 1938. L'auteur rectifie notamment la position des calcschistes sur, et non sous, la masse calcaire.

1. Grès de Marcory, terminé à Paradailhan par une roche piquetée de limonite avec quelques fossiles géorgiens.

2. Calcaire à *Archæocyathus* et dolomie, 500 m; au sommet, calcschistes et schistes violacés.

3. Schistes de Coulouma à faune acadienne.

4. Grès de Barroubio avec schistes, Acadien final, Postdamien et Tremadoc.

5. Schistes de l'Arenig. Après lacune plus ou moins grande, le Dévonien offre de grosses masses calcaires et dolomitiques.

La tectonique se complique de multiples accidents. D'abord interprétée par un faisceau de plis dirigés Est-Nord-Est, la fréquence des superpositions anormales a fait naître ces années dernières une notion d'énormes nappes renversées qui viendraient du Sud, ou bien du Nord, ensuite replissées (2).

Cette généralisation n'est pas conforme aux faits. En partant du Nord, on rencontre un synclinal comprimé et couché de ce côté, mais assez peu, avec noyau dévonien d'Olargues (3) et calcaire cambrien renversé sous 70 ou 60°.

Du point 506 à Malviès, ce n'est pas du grès qui se présente, mais du schiste à faciès de Coulouma, reposant par les calcschistes habituels sur le calcaire de Malviès. Grès et psammites se montrent seulement au sommet, en intercalations à signification de Barroubio (4) : série parfaitement normale.

A Malviès, un accident effondre le schiste acadien avec des assises superposées; plus loin vers Lupec, on voit ressortir de dessous, le calcaire, en un gros relief disloqué et qui passe régulièrement, à la Salle, sous les schistes avec l'habituelle interposition de calcshistes, de schistes violacés et troués.

Dans la zone axiale, le calcaire ressort à nouveau avec des contrehauts et des retombées anormales, puis le grès de Marcory tout à fait culminant. Violemment redressé, celui-ci descend du côté Sud en pente très forte, mais normale sous le calcaire du Cambrien inférieur (5).

Plus à l'Est sur la même zone, ce calcaire rétabli s'arrête du Coulouma

---

(2) B. GEZE, *Montagne Noire et Cévennes méridionales*, *Thèse* 1949; GÈZE, DE SITTER et TRUMPY, *Bul. Soc. géol. France*, 6e sér., 2, 1952, p. 490.

(3) P. DE ROUVILLE, *Acad. Sc. et Let. Montpellier*, 2-11, 1894, p. 42. Cependant le calcaire en question figure comme étant cambrien sur la feuille géologique de Bédarieux.

(4) Au point 506 certains grès sont piquetés de limonite, comme est le grès de Pardailhan et l'on peut envisager une extrusion de celui-ci contre le calcaire redressé. Mais j'ai trouvé un grès parfaitement conforme au nord de Barroubio, où Thoral avait signalé ce facies, *loc. cit.*, p. 166, dans notre assise 4.

(5) J. MIQUEL, *Soc. Sc. nat. Béziers*, 1895, p. 20.

à Camprafaud sur un flanc de calcschistes, schistes colorés et troués qui est bien renversé sur les schistes acadiens : mais il n'y a pas de continuité, un faisceau d'accidents sépare la masse calcaire, dont la position normale est attestée par le retour au-dessus des calcschistes, à Cauduro.

Au versant Sud, l'inclinaison dans ce sens, normale, de la formation de Barroubio est évidente (6); et le plongement du Silurien autour de Saint-Chinian se reconnaît à travers un fort plissement de détail.

Dans toute sa partie centrale, la Montagne-Noire est un anticlinorium à noyau perçant du grès inférieur, dont les assises suivantes descendent de part et d'autre en faisceau de plis et failles longitudinales déversés, d'une part sur la dépression du Jaur où est le synclinal d'Olargues, de l'autre contre la plaine languedocienne. Les inversions troublant la stratigraphie sont fréquentes, mais non générales; elles procèdent d'accidents particuliers.

GÉOLOGIE. — *Influence des phénomènes périglaciaires sur la morphologie des vallées de la Sarre et de ses affluents.* Note de MM. **Nicolas Théobald** et **Friedrich Fischer**, transmise par M. Pierre Pruvost.

Des indices de phénomènes périglaciaires peuvent être observés actuellement dans une ballastière ouverte à 150 m au Nord-Ouest de l'église de Reinheim sur la Blies, affluent de la Sarre, à environ 6 km à l'Est-Nord-Est de Sarreguemines. En raison de leur netteté, ils méritent d'être signalés.

On relève, de haut en bas :

— 2 m de lehm avec fragments anguleux de calcaire coquillier, parfois redressés sur la tranche, par solifluction;

— 0,30 m de sable brun-roux contenant quelques rares galets représentant du matérie apporté par les crues de la rivière;

— 2 m de lehm jaune avec galets peu roulés et fragments anguleux de calcaire coquillier ne dépassant pas 10 à 20 cm, souvent dressés sur la tranche et représentant du matériel provenant en majeure partie de l'érosion latérale et amené par solifluction;

— 2 m à 2,50 m de sables roux avec traces de cryoturbation irrégulièrement bourrés de limons sableux et de fragments anguleux de calcaire coquillier. Ces derniers sont disposés en lits irréguliers ou en poches dont certaines s'enfoncent à 1,50 m;

— sables dont l'épaisseur n'a pu être déterminée.

Les limites de séparation des différents niveaux sont très irrégulières, mais le pendage général est de deux à trois degrés en direction de la vallée.

Le lit sableux supérieur est situé à environ 15 m au-dessus de la plaine

(6) M. Thoral, *loc. cit.*, p. 85.

alluviale de la Sarre. Il représente le niveau maximum atteint par le remblaiement fluviatil.

L'épaisseur totale de la terrasse n'a pas pu être relevée car le soubassement formé par les marnes du Trias moyen n'est pas visible en ce point.

En conclusion, il peut être observé : 1° que la partie supérieure de la terrasse de 15 à 20 m de la Blies porte des traces très nettes de phénomènes périglaciaires sur une épaisseur de 5 m; 2° qu'un important tjäle a dû exister à une profondeur de 1,50 m environ; 3° que le matériau constitutif de la terrasse provient pour une large part de l'apport latéral; 4° que le cycle de remblaiement se termine par une phase de solifluction particulièrement importante, sans phénomènes de cryoturbation toutefois, amenant la constitution d'une nappe de limons couvrant toute la terrasse. Actuellement, elle s'étale avec un pendage de 2-3 degrés sur plus de 300 m jusqu'aux plus proches pentes.

La portion observée de cette terrasse de la Blies semble donc avoir été déposée sous un climat froid, c'est-à-dire pendant une période glaciaire, que nous pensons devoir être le début du Würm.

D'autres indices permettent de conclure à la fréquence des phénomènes périglaciaires en Sarre et dans les territoires lorrains avoisinants.

Le long de la Blies, au Sud-Est de Blieschweyen, dans la terrasse dominant la plaine alluviale de 5-8 m, on observe l'interstratification de nombreux fragments de calcaire coquillier non roulés, éclatés par le gel.

Le long de la Sarre, à la chapelle de Kuchlingen, les alluvions de la Sarre (5-8 m) sont surmontées par d'importantes masses de lehm emballant des fragments anguleux de calcaire coquillier ayant soliflué sur les pentes.

Même les grès vosgiens peuvent donner lieu à de sérieux phénomènes de solifluction. Cela s'observe encore facilement à l'heure actuelle dans une ballastière située à 1 km au Nord de Dillingen, en bordure Est de la route de Merzig.

5 — 6 m de sables fins du niveau de + 5 — 8 m à stratification entrecroisée avec phénomènes de cryoturbation peu apparents sont surmontés de plus de 3 à 4 m de sables avec galets dépassant la taille du poing et de limons amenés par érosion latérale des pentes voisines.

Rappelons que des phénomènes de solifluction ont déjà été signalés par l'un de nous dans les grès vosgiens près du puits Simon III, 700 m à l'Est de la gare de Forbach [1], ainsi que dans la région de Sarrelouis et dans les limons couvrant les terrasses de la Nied [2].

---

(1) N. THÉOBALD, *Bull. Carte Géol. Fr.*, 231, 1950, p. 39.

(2) N. THÉOBALD, *Ibid.*, 1951 (à l'impression).

Les phénomènes périglaciaires, la solifluction en particulier, ont donc laissé des traces très nettes, non seulement dans les terrasses de la Sarre et de certains de ses affluents, mais encore dans les dépressions creusées par l'érosion ou dans les limons accumulés par ruissellement ou par le vent. Ils ont certainement joué un rôle non négligeable dans le modelé de la région sarro-lorraine. L'intervention de ces phénomènes explique les déblaiements importants à la base des cuestas de la côte de Lorraine ainsi que dans les dépressions marginales de l'anticlinal de Sarrebruck (région de Forbach-Hargarten-Sarrelouis), du synclinal de Sarreguemines (dépression du Landstuhl) et du synclinal de la Prims (cours supérieur de la Prims).

GÉOPHYSIQUE. — *Observations ionosphériques aux Iles de Kerguélen.* Note (*) de MM. **Jean Le Gall**, **Bernard Mongin** et **Henri Munier**, présentée par M. Jean Cabannes.

Des observations ionosphériques sont effectuées régulièrement depuis le mois de février 1953 aux Iles de Kerguélen. Les résultats obtenus mettent en évidence l'influence importante de l'inclinaison magnétique.

Une station ionosphérique a été installée aux Iles de Kerguélen (Port aux Français : 49,6°S et 70°E) par des officiers et sous-officiers en service au Service de Prévision Ionosphérique Militaire et faisant partie des campagnes 1952 et 1953 organisées par la Section des Terres Australes et Antarctiques Françaises du ministère de la France d'Outre Mer.

Un sondeur automatique y a été transporté au début de 1952. La construction des antennes a été rendue très difficile par les circonstances particulières du climat. Elle a été accomplie par M. Fourier.

La période d'essais commencée en octobre 1952 a duré jusqu'en février 1953 par suite de difficultés dans l'alimentation électrique par la centrale de l'île. A partir de ce mois les enregistrements ont été satisfaisants et les observations sont devenues régulières.

Nous publions ci-après les moyennes mensuelles des caractéristiques ionosphériques les plus intéressantes pour les six premiers mois. Des échos diffus en provenance de la couche F2 se produisent souvent la nuit.

L'influence des perturbations magnétiques semble être assez importante. Les Iles se situent donc parmi les régions polaires. Ce fait a déjà été constaté par M. Barré à l'occasion du séjour du « Commandant Charcot » aux Iles Kerguélen en 1950. Suivant la latitude géographique des Iles (49,6° S) on s'attendrait à trouver des conditions ionosphériques correspondant environ à

(*) Séance du 28 septembre 1953.

celles du centre de l'Europe. En réalité les résultats sont plutôt comparables à ceux du Sud de la Norvège ce qui correspond à l'inclinaison magnétique de 69°. Cela met encore une fois en évidence l'influence du champ magnétique terrestre sur l'ionosphère et particulièrement sur la couche F2.

Fréquence critique de la couche F2, fo F2, *moyennes mensuelles.*

1953	00.	02.	04.	06.	08.	10.	12.	14.	16.	18.	20.	22 h_{TLM}.
Février	–	–	–	3,6	4,2	4,7	5,2	5,8	5,4	5,1	4,2	2,7
Mars	–	–	–	2,9	3,9	4,4	5,2	5,1	4,8	4,1	2,3	F
Avril	–	–	–	F	4,2	5,0	6,7	6,7	5,6	3,9	2,1	A
Mai	A	F	F	F	4,9	5,5	6,9	6,8	5,0	2,9	B	B
Juin	F	F	F	2,1	4,7	4,9	5,8	6,0	4,3	F	B	B
Juillet	A	F	F	F	4,5	4,8	5,6	5,5	4,7	2,2	B	B

Légende : A, occultation par la couche Es; B, absorption; F, diffusion.

« *Top frequency* », fo Es, *de la couche* E *sporadique* (*composante ordinaire*).

1953	00.	02.	04.	06.	08.	10.	12.	14.	16.	18.	20.	22 h_{TLM}.
Février	–	–	–	3,3	3,4	3,5	3,6	3,5	3,4	3,4	2,9	2,8
Mars	–	–	–	2,7	3,2	3,1	3,2	2,9	3,0	2,8	2,6	3,1
Avril	–	–	–	3,0	2,5	3,1	3,2	3,3	2,4	2,2	2,0	2,7
Mai	3,2	3,4	3,4	3,2	2,7	2,8	3,3	2,6	2,8	3,2	3,1	2,9
Juin	3,2	3,2	3,3	3,0	3,4	3,2	3,4	3,3	3,4	3,3	2,9	3,0
Juillet	3,1	3,4	3,4	3,2	3,4	3,4	3,2	3,2	3,3	2,8	1,9	2,9

GÉOPHYSIQUE. — *Altitude de l'émission des bandes du proche infrarouge des molécules* OH *et* O_2 *de la haute atmosphère durant la nuit.* Note (*) de M. **Pierre Berthier**, présentée par M. Jean Cabannes.

Mesures photométriques de l'intensité des bandes simultanément à deux distances zénithales. Les résultats semblent en désaccord avec des altitudes inférieures à 100 km. Ils indiqueraient une valeur voisine de 130 à 150 km.

Avec des filtres présentant une bande passante assez large, l'altitude correspondant à l'émission du rayonnement du ciel nocturne dans le proche infrarouge a été évaluée plusieurs fois par photométrie photoélectrique. Les résultats obtenus sont très discordants. Alors que les mesures préliminaires de C. T. Elvey (1), indiquaient une altitude voisine de 125 km (1942), F. E. Roach, H. Pettit, et D. Williams (2) ont obtenu 70 km (1950), et Masaaki Huruhata (3) 300 km (1950). On sait aujourd'hui que ce rayonnement comprend essentiellement les bandes de vibration-rotation de la molécule OH et, accessoi-

(*) Séance du 12 octobre 1953.

(1) *Papers presented at the dedication of the National Astrophysical Observatory at Tonanzintla, Puebla*, Mexico, 1942.

(2) *J. Geophysical Research*, 55, 1950, p. 193.

(3) *Report of Ionospheric Research in Japan*, 4, 1950, p. 137.

rement, une ou deux bandes du système atmosphérique de O_2. Les observations spectroscopiques de A. B. Meinel (4) ont d'ailleurs montré que la bande (0,1) de O_2 à 8650 Å devait être émise sensiblement à la même altitude que les bandes de OH voisines.

J'ai repris l'évaluation de l'altitude d'émission de ces bandes, par photométrie photographique au moyen du spectrographe à deux prismes de J. Cojan (5). Les poses ont été faites, par ciel pur à l'Observatoire de Haute-Provence, sur plaques Eastman IN hypersensibilisées, en visant à la fois aux distances zénithales 75 et 0°. Les clichés sont étalonnés au moyen d'un photomètre à pénombre. Les mesures portent sur les bandes (5,1), (6,2) et (7,3) de OH, respectivement à 7915 Å (branche Q), 8430 Å (branche P) et 8830 Å (branche Q), ainsi que sur la bande (0,1) de O_2 à 8650 Å.

Les courbes reliant le rapport des intensités $K = J(75°)/J(0°)$ à l'altitude z, ont été tracées en tenant compte exclusivement de la diffusion moléculaire; une vase atmosphérique minime, supposée collée au sol et non diffusante, affecte d'ailleurs très peu leur tracé dans la région spectrale considérée. Elles peuvent être représentées par les nombres du tableau I.

TABLEAU I.

	K.			
z.	λ = 7915 Å.	λ = 8430 Å.	λ = 8650 Å.	λ = 8830 Å.
100 km	3,08	3,12	3,13	3,14
150 »	2,88	2,92	2,93	2,94
200 »	2,72	2,74	2,75	2,76

Le tableau II donne les rapports mesurés au cours de chaque nuit d'observation.

TABLEAU II.

			OH		O_2	OH
Date.	Heure T. U.	Azimut.	7915 Å.	8430 Å.	8650 Å.	8830 Å.
8-9 déc. 1952	17h43–19h43	W	2,68	2,72	3,10	2,75
	19 44–21 44	W	2,89	2,83	2,85	2,85
17-18 janv. 1953	0 37– 2 52	N	2,95	2,92	3,02	3,00
	2 55– 5 10	N	2,60	2,50	2,95	2,60
20-21 fév. 1953	2 48– 4 48	N	–	2,91	–	–
5-6 mars 1953	21 17–23 47	N	–	2,85	–	–
14-15 »	20 40– 0 00	N	2,89	2,91	2,85	2,99
19-20 »	0 50– 3 05	N	–	2,93	2,64	–
	3 06– 5 20	N	–	2,95	–	–
4-5 mai 1953	21 42–23 42	N	3,07	2,92	3,18	2,98
12-13 »	20 40–22 40	N	–	2,84	3,12	2,92
14-15 »	20 45–22 50	N	2,92	2,85	2,54	2,94

(4) *Astrophysical J.*, **112**, 1950, p. 464.
(5) *Ann. Astrophys.*, **10**, 1947, p. 33.

Dans le cas de OH, les rapports se groupent autour de $K = 2,90$, qui correspond à une altitude voisine de 150 km. Pour O_2, avec une dispersion un peu plus grande autour de $K \simeq 3,00$, qui donne une altitude un peu plus basse ($\simeq 130$ km). Mais la base de la bande 8650 Å est plus difficile à déterminer sur les enregistrements microphotométriques, et il paraît légitime d'admettre provisoirement une altitude de 140 à 150 km, tant pour la bande de O_2 que pour les bandes de OH.

Ces mesures portent sur un nombre de nuits trop restreint pour qu'on puisse en tirer une conclusion définitive. Une deuxième série d'observations aux distances zénithales 75 et 15° a été entreprise et les premiers clichés dépouillés donnent des résultats analogues aux précédents. Une altitude inférieure à 100 km semble donc dès maintenant pouvoir être exclue.

Si, d'ailleurs, on attribue à un phénomène de résonance optique le renforcement notable de la bande (0,1) de O_2 au crépuscule ([6]), lorsque le Soleil est à plus de $-14°$ au-dessous de l'horizon, les rayons solaires susceptibles d'agir rencontrent la direction visée, pour la distance zénithale 75°, à une altitude supérieure à 100 km.

PSYCHOPHYSIOLOGIE. — *Contribution à l'étude des fonctions corticales chez l'Homme, par la méthode des réflexes conditionnés électrocorticaux. Action de l'alcool sur les images consécutives et leur conditionnement.* I. Note (*) de M. **Nicolas A. Popov** et Mlle **Catherine Popov**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Dans une série de travaux, N. Popov ([1]) a publié les résultats de ses études de la fonction corticale chez l'Homme par la méthode des réflexes conditionnés électrocorticaux. Il y a montré que le conditionnement est lié à la formation de structures temporelles et à leur reproduction par le système nerveux central. Les anciens travaux du même auteur ([2]) sur des lapins ont montré que les substances narcotiques (éther, uréthane) ont une influence beaucoup plus grande sur les réflexes conditionnés électrocorticaux que sur l'électrocorticogramme normal.

Dans le présent travail, nous avons examiné l'action de l'alcool comme celle d'un poison cortical en utilisant le phénomène des images consécutives. Nous avons, pour commencer, élaboré chez l'Homme des réflexes conditionnés électrocorticaux en réponse à la stimulation sonore, basée

---

(6) *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1808-1810.

(*) Séance du 12 octobre 1953.

(1) *C. R. Soc. Biol.*, 144, 1950, p. 1667; *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 125, 232, et p. 744.

(2) *C. R. Soc. Biol.*, 143, 1949, p. 1361; 144, 1950, p. 691.

sur l'arrêt α à la lumière. Nous avons enregistré simultanément l'apparition des images consécutives. Quand le conditionnement est établi, le son isolé reproduit le même cycle de phénomènes, y compris les images consécutives et les groupes intercalaires α.

Après une série de séances standardisées habituelles, on effectue une séance au cours de laquelle le sujet ingère de l'alcool. Puis, on recommence les séances habituelles en intercalant de temps à autre une séance avec alcoolisation.

Les figures 1 *a*, 1 *b* et 2 montrent des exemples de résultats obtenus avant et après ingestion d'alcool.

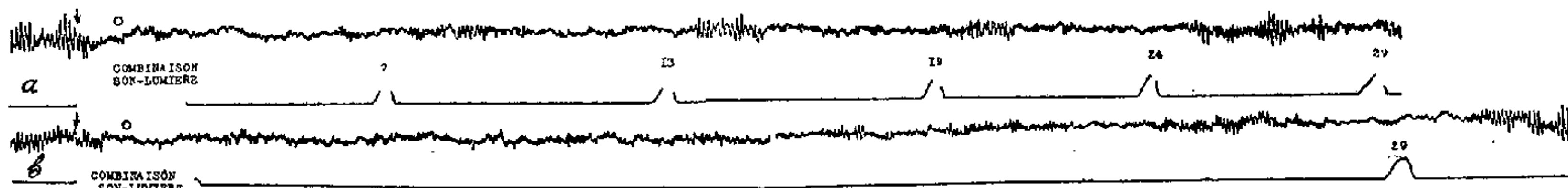


Fig. 1. — E. E. G. de deux expériences du 17 juin 1953, présentant deux stimulations successives son-lumière. — *a* : dérivation occipito-temporale, chez le sujet M. R. Avant alcoolisation. Les images consécutives apparaissent 7, 13, 19, 24 et 29 s après le début du son. — *b* : même dérivation après absorption d'alcool (75 cm³ à 40 %). La première image apparaît alors 29 s après le début du son. On constate ainsi l'action inhibitrice de l'alcool sur les images consécutives et également sur l'apparition des groupes α. — Les deuxièmes tracés sont ceux des images consécutives enregistrées simultanément par l'intermédiaire de la poire que le sujet tient à la main.

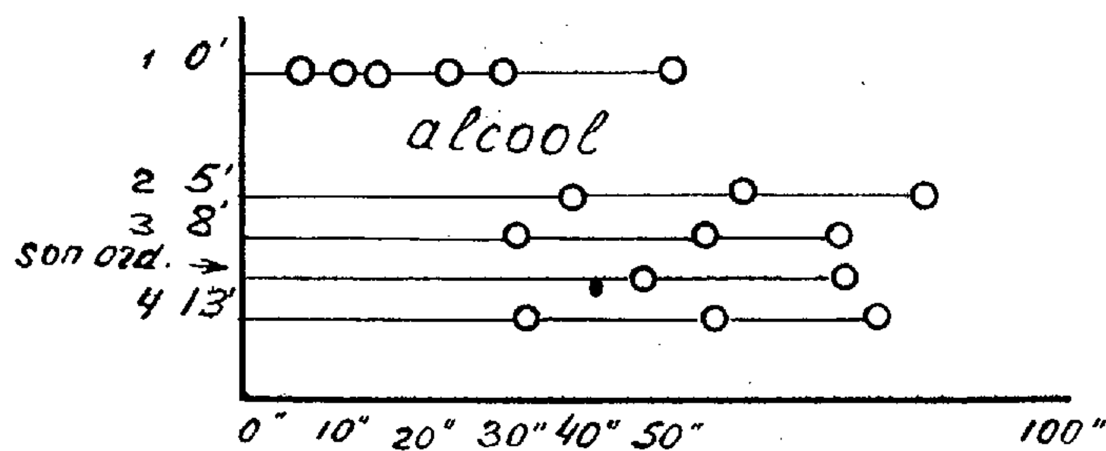


Fig. 2. — Schéma de la séance n° 277. — En *abscisses* figurent les temps en secondes et en *ordonnées* les temps des stimulations successives. Les O indiquent les images consécutives. Ce tableau met en évidence le retard d'apparition des images consécutives après absorption d'alcool.

Chez M. R. on avait fait 41 séances dont 7 avec ingestion d'alcool; chaque séance comprenant 5 à 7 expériences, ce qui représente en tout 221 expériences.

Voici les résultats obtenus :

a. les images consécutives au cours des combinaisons apparaissent plus tard et moins souvent (2 à 3 au lieu de 5 à 7) ou pas du tout;

b. l'E. E. G. n'est pas sensiblement modifié, si ce n'est la diminution du nombre des groupes α intercalés entre les image ;

c. les images consécutives conditionnées deviennent aussi plus rares : 2 à 3 (en moyenne 2,4) au lieu de 3 à 6 (en moyenne 4).

Ceci prouve que l'alcool, dans ces expériences, a vraiment une action

centrale. L'action directe sur l'œil sera exclue puisque l'alcool a une influence sur les images consécutives conditionnées provoquées par le son exclusivement.

Quoique les différents auteurs, à partir de Charpentier (1890-1891) [3] interprètent les images consécutives provoquées par la lumière comme un phénomène rétinien, nous ne pouvons pas, faute de place, discuter ici cette question complexe. Disons seulement que l'apparition du rythme d'origine rétinienne doit elle-même être liée à l'apparition simultanée du rythme cortical, qui lui est sûrement influencé par l'alcool dans le cas des images conditionnées.

Notons que chez le sujet M. R., au cours de chacune des 7 séances avec ingestion d'alcool, les résultats ont été analogues. Une fois, on a observé une petite phase positive (accélération du rythme).

Au cours des 76 expériences faites chez le sujet M. H. (en 3 séances avec alcoolisation et 7 séances habituelles), on a observé l'action inhibitrice de l'alcool sur le rythme et le nombre des images consécutives, parfois avec une première phase d'accélération du rythme. Chez G. E. et M. K. précisément, la phase positive de l'action de l'alcool a été bien mise en évidence.

CYTOLOGIE. — *Sur la fixation formolée. Action du* pH *du fixateur sur les noyaux cellulaires*. Note (*) de MM. **Lucien Lison** et **Estêvão Nador**, présentée par M. Robert Courrier.

Dans l'espoir d'obtenir de nouvelles informations sur le problème de la fixation histologique, nous avons étudié quantitativement l'action de la fixation au formol sur l'affinité pour deux colorants, l'un acide, le cyanol, et l'autre basique, le bleu de toluidine. Des frottis de sang de *Bufo paracnemis*, séchés 10 mn, ont été fixés 60 mn dans des solutions de formaldéhyde approximativement 1,25 M dans un tampon acide citrique-phosphate disodique [1] M/50 contenant NaCl M/10, lavés 3 h à l'eau courante, colorés 30 mn dans une solution à 1 pour 10 000 du colorant dans un tampon acide citrique-phosphate disodique M/50, rincés 10 s dans de l'eau pure (pour le bleu de toluidine) ou dans de l'acide acétique à 1 % (pour le cyanol) [2], essorés au papier filtre et séchés. La quantité de

---

(3) *Comptes rendus*, 113, 1891, p. 147.

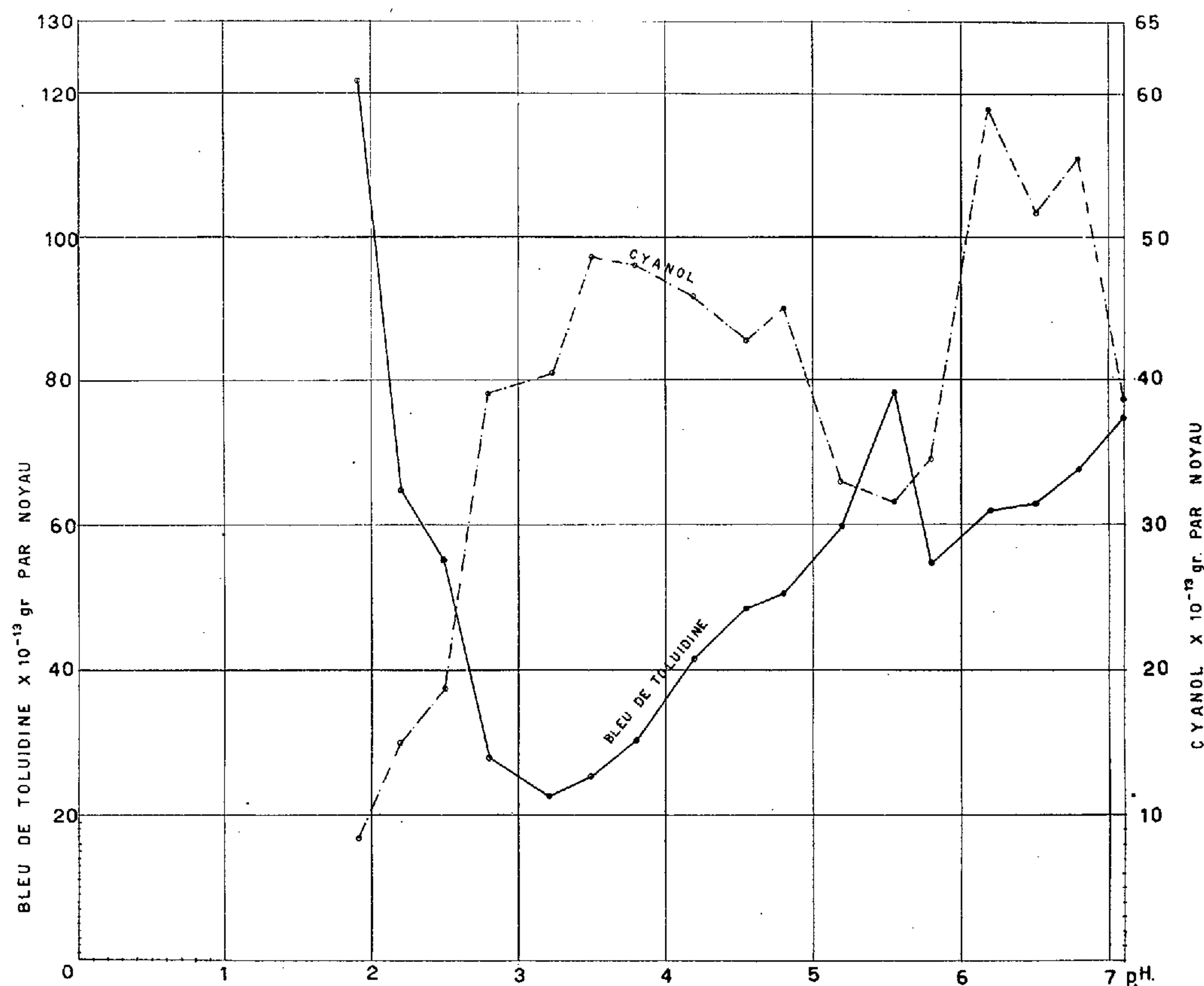
(*) Séance du 28 septembre 1953.

(1) La solution de pH 1,8 a été obtenue par addition de HCl 0,1 N à une solution citrique-phosphate de pH 2,2.

(2) Des expériences préliminaires ont montré que ces traitements ne provoquent aucune extraction du colorant. Le rinçage à l'eau pure des frottis colorés au cyanol entraîne une extraction appréciable.

colorant fixée par les noyaux des érythrocytes a été déterminée par des mesures histophotométriques individuelles au moyen de l'instrument et de la technique décrite antérieurement par l'un de nous ([3]); l'instrument ayant été étalonné au moyen de solutions titrées de colorant dans les conditions mêmes des mesures effectuées sur les cellules, il a été possible d'exprimer les résultats en valeurs absolues.

L'essentiel de nos résultats est exprimé dans le graphique ci-dessous, qui montre la variation de l'affinité pour les deux colorants utilisés à pH 3,5, en fonction du pH du fixateur. Chaque point du graphique représente la moyenne de 25 noyaux d'une même préparation.



Lorsque la coloration est effectuée à d'autres pH, l'intensité de la coloration varie. Elle augmente avec le pH pour le colorant basique et diminue pour le colorant acide, conformément à une règle toujours vérifiée jusqu'ici. Cependant, quel que soit le pH de la coloration, la courbe de colo-

([3]) L. Lison, *Acta Anatom.*, 10, 1950, p. 333.

ration en fonction du pH du fixateur garde la même allure et présente les mêmes accidents aux mêmes endroits. Il suffit donc d'en décrire une.

a. Le changement du pH du formol utilisé comme fixateur provoque des variations accentuées de la colorabilité. Dans la gamme de pH étudiée (de pH 1,8 à pH 7,1), des variations de 1 à 6 ont été observées, et des changements de pH de 0,4 unités seulement peuvent provoquer des changements de colorabilité de 100 %. Il en résulte que dans les études sur les effets de la fixation histologique, il est indispensable de mesurer avec précision le pH du fixateur. Très peu de travaux publiés jusqu'ici satisfont à cette condition.

b. Il a été établi dans de nombreuses recherches (4) que l'affinité pour les colorants basiques varie en sens inverse de l'affinité pour les colorants acides, dans des conditions comparables. Cette règle se vérifie dans nos expériences, mais en partie seulement. Entre pH 1,8 et pH 3,5, la colorabilité par l'un des colorants varie en proportion inverse de l'autre, le produit $B \times C$ restant pratiquement constant. A partir de pH 3,5, la colorabilité par le bleu de toluidine augmente régulièrement par rapport à ce qu'elle devrait être par comparaison avec la colorabilité par le cyanol.

c. Bien que les phénomènes de teinture soient complexes, il est clair que la colorabilité, effectuée dans des conditions définies et reproductibles, constitue un critère très sensible des modifications physicochimiques que peut subir une protéine. Dans le cas de la fixation au formol, elle révèle une action particulièrement complexe sur les noyaux cellulaires. Dans les très nombreux travaux consacrés à l'action de la formaldéhyde sur les protéines (5) nous n'avons pas trouvé d'éléments suffisants pour interpréter nos résultats expérimentaux. Ceux-ci demandent de nouvelles recherches, qui sont en cours.

GÉNÉTIQUE ÉVOLUTIVE. — *Isolement sexuel entre deux souches mutantes de* Drosophila melanogaster. Note de M. **Ernest Bösiger**, présentée par M. Maurice Caullery.

Il a été démontré antérieurement, que les femelles de *Drosophila melanogaster*, homozygotes pour le gène « *vermillon* » (*v*), s'accouplent de préférence avec des mâles de leur propre génotype, quand elles se trouvent en présence de mâles *v* et de mâles sauvages (1). A la suite de ces expériences il m'a semblé intéressant de présenter aux femelles *v*, d'une part des mâles *v*, et, d'autre part,

(4) M. Singer, *Internat. Rev. Cytol.*, 1, 1952, p. 211.

(5) D. French et J. Edsall, *Adv. in Protein Chemistry*, 2, 1945, p. 278.

(1) *Experientia*, 7, 1951, p. 178.

des mâles « *cinnabar* » (*cn*), qui, bien que de génotype différent, ont des yeux de même couleur.

La souche *cn* provient d'une population naturelle de *Drosophila melanogaster*, vivant au lieu dit Birskopf à Bâle (Suisse), où j'ai trouvé ce gène dans 12 % des femelles capturées, à l'état homo- ou hétérozygote ([2]). La souche *v* a été conservée pendant de longues années au laboratoire. Les deux souches ne se distinguent pas par des caractères visibles, mais très probablement par des caractères physiologiques. La technique des expériences a été décrite antérieurement ([1]). Le facteur d'isolement sexuel a été calculé par la formule de Charles, publiée par Stalker ([3]), et adaptée au type d'expériences présentées dans cette Note. Les résultats des deux premières séries d'expériences sont consignés dans le tableau ci-dessous.

	N° de l'exp.	Nombre total des ♀♀.	Nombre de ♀♀ fécondées par des ♂♂			Nombre des ♀♀ : stériles.	%		Facteur d'isolement.	σ.
			cn.	*v.*	*cn* et *v.*		des ♀♀ fertiles.	des ♀♀ fécondées par *cn.*		
A	**82**...	75 *v*	66	2	2	4	94,6	95,7	0,914	± 0,024
A	**83**...	170	140	3	6	14	91,4	95,7	0,914	± 0,017
A	**116**...	195	139	11	2	16	90,5	92,1	0,842	± 0,022
A	**119**...	182	144	21	0	11	93,8	87,3	0,746	± 0,026
A	**158**...	300	214	7	6	26	89,8	96,9	0,938	± 0,011
A	**163**...	242	167	15	1	47	79,6	91,5	0,830	± 0,021
	m...	1164 *v*	870	59	17	118	88,9	92,8	0,856	± 0,008
B	**84**...	188 *cn*	153	13	11	9	95,2	89,5	0,790	± 0,023
B	**94**...	200	94	2	1	76	56,1	97,4	0,948	± 0,016
B	**118**...	290	113	10	0	154	44,4	91,5	0,830	± 0,025
B	**120**...	150	66	5	2	66	52,5	91,8	0,836	± 0,032
B	**164**...	100	77	6	8	9	91,0	89,0	0,780	± 0,033
B	**169**...	250	172	15	8	51	79,3	90,2	0,804	± 0,021
B	**170**...	250	139	13	5	66	70,5	90,2	0,804	± 0,024
	m...	1428 *cn*	814	64	35	431	67,8	91,2	0,824	± 0,009

Les populations expérimentales du groupe A sont constituées de 50 % de femelles *v*, 25 % de mâles *v* et 25 % de mâles *cn*. Il est évident, que dans toutes ces expériences les accouplements n'ont pas été panmictiques : il se produit toujours un fort excédent d'accouplements entre femelles *v* et mâles *cn*. Les expériences n'avaient pas permis de déceler la cause de cette forte hétérogamie. Il fallait en faire d'autres. C'est ainsi que j'ai constitué des populations expérimentales avec des femelles *cn*, des mâles *cn* et des mâles *v*. On constate dans toutes les expériences du groupe B un excédent considérable d'accouplements homogamiques entre femelles *cn* et mâles *cn*.

([2]) *Comptes rendus*, **236**, 1953, p. 1999.

([3]) *Genetics*, **27**, 1942, p. 238-257.

Dans toutes les expériences, les femelles *v* sont, comme les femelles *cn*, presque toutes fécondées par des mâles *cn*. Il n'y a qu'une petite différence, non significative, entre le facteur moyen d'isolement sexuel des expériences du groupe A et celles du groupe B.

La fertilité des femelles varie fortement d'une expérience à l'autre, surtout pour les femelles *cn*. La cause de cette variabilité m'échappe encore. Elle ne semble pas influer sur le facteur d'isolement. La fertilité moyenne de femelles *cn* est beaucoup plus basse que celle des femelles *v*. Elle n'atteint que 67,8 % contre 88,9 % pour les femelles *v*. On ne peut pas expliquer cette différence par une préférence sexuelle des femelles, puisqu'elles ont pour le groupe A et pour le groupe B les deux mêmes types de mâles à leur disposition et puisque les deux types de femelles atteignent la même fréquence d'accouplements avec les mâles *cn*. La cause de la faible fertilité moyenne des femelles *cn* est probablement la faiblesse de leur réceptivité et de leur activité sexuelle.

La différence des fréquences maximales de femelles fertiles pour une seule expérience n'est d'ailleurs pas significative pour les deux types de femelles. Elle atteint 94,6 % pour les femelles *v* et 95,2 % pour les femelles *cn*. Le fait, que les femelles *cn* peuvent atteindre une fertilité de 95,2 % indique, que la faible fertilité, constatée par exemple dans l'expérience n° 118 n'est pas due à des facteurs morphologiques ou à une incompatibilité physiologique, mais à des influences du milieu ou à des facteurs psychologiques.

Étudions maintenant le comportement des mâles. Les mâles *cn* s'accouplent indifféremment avec les deux types de femelles. En moyenne ils fécondent 92,8 % de femelles *v* et 91,2 % de femelles *cn*. Cette faible différence n'est pas significative. Les mâles *cn* ne semblent pas avoir de préférence sexuelle pour un des deux types de femelles. La constatation est également valable pour les mâles *v*, qui fécondent en moyenne 7,2 % des femelles *v* et 8,8 % des femelles *cn*.

Le grand écart à la panmixie, observé dans les deux groupes d'expériences, ne s'explique donc pas par un choix des partenaires, effectué par l'un ou par l'autre sexe. Il est très probable qu'une vigueur et qu'une activité sexuelle plus fortes des mâles *cn* en sont la cause.

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Sur les associations xénoplastiques de gonades embryonnaires de canard et de souris en culture* in vitro. Note de MM. **Étienne Wolff** et **J. P. Weniger**, présentée par M. Maurice Caullery.

La culture *in vitro* de gonades embryonnaires d'Oiseaux [1] et de Souris [2] a été réalisée au cours de travaux antérieurs effectués dans notre

[1] Et. Wolff et K. Haffen, *Comptes rendus*, **233**, 1951, p. 439, et *J. Exp. Zool.*, **119**, n° 3, 1952, p. 381-399.

[2] Et. Wolff, *Comptes rendus*, **234**, 1952, p. 1712.

laboratoire. D'autre part, É. Wolff et K. Haffen ([3]) ont associé des gonades de canard de sexes différents, afin d'étudier leur action mutuelle au moment de la différenciation sexuelle.

Nous nous sommes demandés s'il était techniquement possible d'associer en culture *in vitro* des gonades issues d'organismes aussi différents qu'un Oiseau et un Mammifère, et si cette association influait sur la différenciation sexuelle de l'un ou l'autre partenaire. La présente Communication concerne le premier de ces problèmes, les conditions de la greffe hétérologue.

Nous nous sommes adressés à des gonades d'embryons de canard de 8 à 10 jours d'incubation, à des gonades de souris de 11 à 15 jours. Ces stades correspondent, pour les deux espèces, aux stades qui précèdent ou qui suivent immédiatement la différenciation sexuelle. Ainsi ont été réalisées des associations de deux gonades encore indifférentes, de testicules et d'ovaires, ou de gonades de même sexe.

Nous avons employé le milieu de culture habituel à notre laboratoire ([4]). Dans certaines expériences, les gonades de classes zoologiques différentes sont placées côte à côte dans le sens de leur longueur. Dans d'autres cas, elles sont sectionnées l'une et l'autre vers le milieu de leur longueur; deux moitiés de gonades d'espèces différentes sont alors accolées par leur surface de section. Les couples parabiotiques ont été cultivés *in vitro* pendant une durée de 5 à 6 jours.

A l'aspect extérieur, on voit les deux gonades se souder intimement par leurs parties affrontées. Au cours des lavages et des repiquages, les deux organes forment un ensemble qui ne se laisse pas dissocier. Dans de nombreux cas, les partenaires forment un bloc cohérent, en apparence homogène.

A l'aspect histologique, les territoires respectifs des deux gonades sont généralement distincts. On reconnaît immédiatement, à leur forme et à leur coloration, les cellules, germinales ou somatiques, de souris et de canard. Dans la région de la soudure, les tissus des deux organes sont directement en contact. La liaison la plus intime est faite par l'épithélium péritonéal et le tissu conjonctif. L'épithélium de canard tend à recouvrir la glande de souris, le conjonctif de souris pénétrant souvent profondément, sous forme de traînées continues ou d'émissaires isolés, dans la glande de canard. On voit, en particulier, les cellules conjonctives de souris s'insinuer et pénétrer jusqu'à de grandes distances sous la membrane basale des épithéliums germinatifs.

Les cordons génitaux des deux partenaires s'affrontent parfois sans se

---

([3]) *Arch. Anat. micros. Morph. exp.*, 41, 1952, p. 184-207.

([4]) Et. Wolff et K. Haffen, *Texas Reports on Biology and Medecine*, 10, 1952, n° 2, p. 463-472.

mettre en communication. Ils butent des deux côtés contre une barrière conjonctive. Dans d'autres cas, ils entrent en rapport et s'ouvrent les uns dans les autres. On voit ainsi, dans une association *testicule canard-testicule souris*, l'épithélium sertolien de l'un se continuer insensiblement dans l'épithélium de l'autre. Les spermatogonies de souris et de canard se trouvent alors incluses indifféremment dans les tubes formés par l'épithélium sertolien de l'une ou l'autre espèce.

Dans l'association *testicule souris-ovaire canard*, les cordons testiculaires peuvent s'ouvrir dans les cordons ovariens. On observe alors la juxtaposition des gonocytes des deux partenaires; des spermatogonies de souris évoluent au milieu des ovogonies de canard. Réciproquement on voit des gonocytes de canard au milieu des cordons sexuels de la souris.

Dans l'association *ovaire souris-ovaire canard*, les cordons médullaires réalisent une intrication très intime. Dans la région corticale, des cellules germinales de souris peuvent se nicher dans l'épithélium germinatif de canard.

Conclusion. — Les gonades embryonnaires de souris et de canard, associées en culture *in vitro*, réalisent une parabiose très intime, quel que soit leur sexe, par leurs cellules somatiques ou germinales; elles ne montrent, à ce stade, aucune incompatibilité spécifique.

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Homéogreffes entre fragments d'hydres normales et d'hydres irradiées.* Note de M. **Paul Brien**, présentée par M. Maurice Caullery.

L'homéogreffe entre deux fragments provenant d'Hydres saines est des plus aisée et réussit chaque fois. On peut ainsi réaliser une Hydre double en appliquant, par leur face endodermique, deux Hydres préalablement fendues longitudinalement (expérience d'Isajew, 1928). En enfilant sur un fil de platine, dans le même sens de l'axe de polarité, deux portions complétives provenant de deux Hydres sectionnées transversalement, l'homéogreffe aboutit à la reconstitution d'une Hydre typique. 3 ou 4 h après l'opération, la soudure est faite entre les deux fragments. Dès le lendemain, l'Hydre reprend sa vie normale. Dans la Note présente, il ne sera question que de ce second procédé d'homéogreffe.

Ainsi que l'a pratiquée Evlakova (1946) l'expérience réussit tout aussi bien lorsqu'un des fragments provient d'une Hydre irradiée depuis quatre jours et privée ainsi de toutes ses cellules interstitielles [1], tandis que l'autre fragment appartient à une Hydre saine. Les deux espèces

---

[1] Voir *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 756, et bibliographie.

Hydra fusca et *Hydra attenuata* se prêtent également à cette opération. La greffe peut être faite, par exemple, entre le tronçon postérieur représentant les 2/3 d'une colonne gastrique d'Hydre saine et le fragment correspondant au 1/3 antérieur d'une Hydre irradiée ou inversement selon le schéma suivant :

$$\frac{Fi}{F} \text{ ou } \frac{F}{Fi}; \quad \frac{Ai}{A} \text{ ou } \frac{A}{Ai}$$

Si l'on se limite, pour chaque espèce, à l'une des deux opérations, on dispose du fragment non employé de l'Hydre irradiée comme d'un test permettant d'apprécier l'effet de l'irradiation, car il arrive que celle-ci ne soit pas complète et qu'il subsiste quelques cellules interstitielles éparses entre les cellules épithéliomusculaires. Les résultats concernant les cas d'irradiation parfaite sont donc seuls retenus. Ils peuvent se résumer de la façon suivante : un fragment d'Hydre irradiée depuis quatre jours et privé de toute cellule interstitielle, greffé sur un fragment complétif d'une Hydre saine, ne périclite nullement; au contraire, il s'intègre dans la reconstitution d'une Hydre typique normale. Ceci confirme les observations d'Evlakova.

Un tel comportement s'explique pour deux raisons. Les cellules épithéliales des deux feuillets de la paroi d'une Hydre irradiée maintiennent leur activité pendant un certain nombre de jours après l'irradiation [*voir* (1)]. Ces cellules sont d'autant mieux entretenues en vie qu'elles bénéficient, dans la greffe, de l'activité et de la nutrition du fragment sain. La croissance du fragment greffé peut donc se poursuivre.

Mais le fait le plus important est que l'ectoderme irradié réacquiert des cellules interstitielles dès les premières 24 h qui suivent la greffe. Il retrouve son histologie normale dans les cinq jours.

Les fragments irradiés témoins, totalement privés de cellules interstitielles, démontrent que celles qui apparaissent dans le fragment irradié greffé ne sont pas des survivantes de l'irradiation. On ne peut non plus supposer que les cellules interstitielles, nouvelles dans le fragment irradié, sont engendrées par dédifférenciation des cellules épithéliales. Le processus en soi ne serait pas invraisemblable mais on ne le voit pas se produire dans les cas de régénération d'Hydre irradiées [*voir* (1)]. Si un tel processus était réel, les cellules interstitielles apparaîtraient dans la presque totalité du fragment greffé. Or, le repeuplement par les cellules interstitielles de l'ectoderme irradié se fait selon un gradient à partir de la zone de soudure des deux fragments.

Les coupes histologiques sagittales, faites dans les sujets expérimentés et fixés à intervalles réguliers, révèlent les phases progressives de cette pénétration. Après 24 h, elle n'est manifeste qu'au niveau même de la

zone de démarcation. Au troisième jour, les cellules interstitielles ont pénétré plus profondément dans le fragment irradié; elles l'ont totalement recolonisé au cinquième jour. Il faut donc conclure que la migration se fait à partir du fragment sain.

Pendant ce temps, l'ectoderme revient à sa structure normale, progressivement et dans le même sens que se fait le cheminement des cellules interstitielles, d'abord, au voisinage de la ligne de coalescence, ensuite, dans toute l'étendue du fragment. Les cellules interstitielles, provenant de la région saine, glissent contre la mésoglée, entre les cellules épithélio-musculaires de la région irradiée, gardant, dans les coupes histologiques, leur aspect amiboïde. Une fois en place, elles se divisent très activement et reconstituent les nids des cellules interstitielles si caractéristiques de l'ectoderme de l'Hydre. Enfin, aux dépens de ces derniers, se différencient les paquets de cnidoblastes.

Il est bon de souligner que ce ne sont ni les cnidoblastes ni les nématocystes qui se déplacent vers la région irradiée. Ils se forment, *de novo*, dans l'ectoderme recolonisé par les cellules interstitielles.

Conclusions. — Les cellules interstitielles peuvent être réintroduites, dans un fragment d'Hydre irradiée, par migration à partir du tronçon d'une Hydre saine de même espèce. Si les cellules épithéliales différenciées de l'ectoderme et de l'endoderme sont capables d'amorcer l'édification d'un polype, ces deux feuillets cependant ne retrouvent leur histogénèse, leur structure, leurs fonctions normales, que par l'intervention indispensable des cellules interstitielles. Ainsi se vérifie la signification somatocytaire des cellules interstitielles. Ce sont elles, cependant, qui seront déviées de leur fonction pour être induites en gamétogénèse dans des conditions de milieu déterminé et sous l'influence de facteurs internes contingents ([2]).

CHIMIE PHYSIOLOGIQUE. — *Action de quelques progestoïdes et de quelques œstrogènes, administrés par voie intraveineuse, sur la réserve alcaline plasmatique du Lapin.* Note de M. **Raoul Lecoq**, transmise par M. Emmanuel Leclainche.

Nous avons recherché récemment l'action de quelques androïdes sur la réserve alcaline du lapin et montré que l'activité de ces stéroïdes est liée, pour une large part, à leur action acido-basique et à leur constitution chimique ([1]). Persévérant dans cette voie, nous avons appliqué la même méthode à l'étude de quelques progestoïdes et quelques œstrogènes.

([2]) P. Brien, La Pérennité somatique, *Biological* [*Review* (Cambridge), 1953].

([1]) *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 975.

Les progestoïdes utilisés furent : la progestérone, la prégnénolone et le prégnandiol, corps chimiquement proches et pouvant passer aisément de l'un à l'autre, tant par voie de synthèse que par voie métabolique, mais d'activités physiologiques différentes. Aux stéroïdes œstrogènes : œstradiol et œstrone, nous avons adjoint des œstrogènes de synthèse de constitution chimique assez éloignée, mais d'activité physiologique analogue : stilbœstrol et hexœstrol.

Tous ces produits furent employés sous forme de dispersions aqueuses, renfermant 10 à 20 % de tween 80 et préparées à l'aide des produits purs. Les injections furent pratiquées dans la veine marginale de l'oreille de lapins adultes de 2 kg environ, et correspondant à 2 ou 5 mg de substances, selon les cas. Des ponctions cardiaques pratiquées avant l'injection, puis 6 à 8 h et 24 h après, permettaient de suivre les modifications apportées par ces injections à la réserve alcaline plasmatique, celle-ci étant déterminée par la méthode de van Slyke et exprimée en centimètres cubes de CO_2 %.

Nous groupons dans le tableau ci-après les moyennes des résultats obtenus, chaque fois sur six lapins, avec les substances précédentes :

Moyennes des réserves alcalines plasmatiques déterminées sur des lapins recevant quelques progestoïdes et quelques œstrogènes.

		Réserve alcaline.		
Produit utilisé.	Dose injectée (mg).	Avant injection.	6-8 h après.	24 h après.
Progestérone	2	38,8	32,2	35,3
Prégnénolone	5	34,2	43,3	41,2
Prégnandiol	2	37,4	29,7	33,7
Oestradiol	2	36,9	42,0	38,7
Oestrone	5	41,3	36,5	39,6
Stilbœstrol	2	32,8	36,4	36,3
Hexœstrol	2	39,0	31,3	35,1

Confirmant les observations que nous avions déjà faites avec d'autres doses [2], la chute de la réserve alcaline obtenue avec la progestérone s'oppose à l'augmentation due à l'œstradiol (dihydrofolliculine). Ainsi, l'hormone lutéinisante se montre, jusqu'à un certain point, antagoniste de l'hormone œstrogène vraie. Les recherches chronaximétriques, poursuivies d'autre part, en collaboration avec P. Chauchard et H. Mazoué, établissent précisément que la première est d'une manière très générale acidosique et la seconde alcalosique [3].

[2] *Thérapie*, 5, 1950, p. 307.
[3] *Thérapie*, 6, 1951, p. 29.

La prégnénolone, d'origine différente, mais de composition chimique voisine de la progestérone, puisqu'une fonction alcool en 3 remplace seulement une fonction cétone, apparaît à l'opposé alcalosique, du moins dans son retentissement sur la réserve alcaline sanguine. Son action lutéinisante est cinquante fois moindre. Nous ne croyons pas que le simple changement d'une fonction cétone soit en totalité responsable de cette transformation, mais pour une large part le transfert de la double liaison de la position 4-5 à la position 5-6, car le cholestérol et la transdéhydroandrostérone, qui ont une double liaison semblablement située, sont également alcalosiques.

Le prégnandiol produit métabolique de la progestérone, qui possède deux fonctions alcool (à la place des deux fonctions cétone situées en 3 et en 20), exerce sur la réserve alcaline plasmatique la même action que la progestérone; mais la chronaximétrie montre que ces deux corps sont devenus antagonistes. L'étude de ce corps mériterait d'être approfondie.

Parmi les œstrogènes essayés, nous trouvons également de grandes différences d'action sur la réserve alcaline. L'œstrone, dérivée de l'œstradiol par oxydation, la fonction alcool en 17 étant transformée en cétone, entraîne une diminution marquée de la réserve, alors que l'œstradiol l'augmente.

Mais l'œstrone, produit métabolique de l'œstradiol, prend naissance sous l'influence de la progestérone, ce qui explique son caractère acidosique et crée une synergie entre ces deux substances; mais ce qui éloigne l'œstrone de l'œstradiol.

On ne saurait donc, comme on le fait trop souvent, unir sous le même nom de folliculine l'œstradiol et l'œstrone, cette dernière étant d'ailleurs 8 à 10 fois moins active que la première.

Parmi les dérivés synthétiques œstrogènes essayés qui ne sont pas des stéroïdes, on constate que le stilbœstrol (plus actif que l'œstrone) exerce comme l'œstradiol une action alcalosique, qui se manifeste ici par l'augmentation de la réserve alcaline. L'hexœstrol, moins actif, rejoint l'œstrone dans son effet sur la réserve alcaline, puisqu'il entraîne une diminution notable et durable de celle-ci.

Conclusions. — De même que, nous aidant de leur retentissement sur la réserve alcaline palsmatique, nous avons pu montrer qu'il existe parmi les androïdes des groupes opposés, nous constatons qu'il existe, parmi les progestoïdes comme parmi les œstrogènes, des substances qui font augmenter la réserve alcaline et d'autres qui la font diminuer.

La différence de comportement de ces corps sur l'équilibre acido-basique paraît en liaison avec leur constitution chimique et leur activité physiologique.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Bio-estérification du glucose. V. Bio-synthèse par* Bacillus megatherium *de l'ester β glucosidique de l'acide indolpropionique.* Note de M. **Joseph Tabone** et Mme **Daisy Tabone**, présentée par M. Gabriel Bertrand.

Nous avions décelé, dans les cultures de *B. megatherium* faites en présence de glucose et d'acide indolpropionique, la présence de trois dérivés de cet acide organique (1). Dans la présente Note, nous décrivons l'un de ces dérivés que nous avons pu séparer aisément à l'état cristallisé après acétylation (I). Le dérivé a été identifié à l'ester β glucosidique de l'acide indolpropionique.

Obtention et étude du dérivé acétylé (I). — Il nous a été aisé d'obtenir à partir de cultures de *B. megatherium*, une fraction où se trouvent concentrés les trois dérivés de cet acide organique (1). Cette fraction est acétylée par l'anhydride acétique en présence de pyridine. On obtient finalement des cristaux que l'on recristallise à quatre reprises. Ces cristaux après hydrolyse libèrent de l'acide indolpropionique. Leur teneur en acétyle correspond à celle d'un dérivé tétracétylé. Ces faits et les résultats de l'analyse élémentaire (*voir* tableau) nous ont permis d'émettre l'hypothèse que ces cristaux pouvaient être ceux d'un ester indolpropionique du glucose et peut-être l'ester glucosidique de l'acide indolpropionique.

Synthèse de l'ester tétracétylglucosidique de l'acide indolpropionique (II). — (II) a été préparé selon une des méthodes classique (2) que nous avons déjà utilisée et décrite pour la préparation de l'ester tétracétylglucosidique de l'acide anthranilique (3). Le produit final est recristallisé à quatre reprises dans l'alcool à 96°. Sa constitution élémentaire est bien celle de l'ester tétracétylgucosidique de l'acide indolpropionique.

	C.	H.	N.	Acétyle.	α_D^{20} (Chloroforme).	Point de fusion (non corr.).
Trouvé pour (I)...........	58,08	5,52	2,64	45,51	16,3	144° (déc.)
Trouvé pour (II)...........	58,17	5,32	2,64	45,92	16,0	144° (déc.)
Calculé pour l'ester tétracétylglucosidique..............	57,80	5,58	2,55	46,24	–	–

Discussion. — (I) et (II) ont le même pouvoir rotatoire et le même point de fusion. De plus, le mélange de (I) et de (II) fond à la même température que (I) et (II) isolément. Ces résultats nous permettent de conclure à l'identité du dérivé acétylé (I) avec l'ester tétracétylglucosidique de

(1) J. Tabone et D. Robert, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 35, 1953, p. 815.
(2) Karrer, Nägeli et Weidman, *Helv. Chim. Acta*, 2, 1919, p. 242.
(3) D. Robert et J. Tabone, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 206.

l'acide indolpropionique (II). Nous avons montré dans un travail précédent [1] que l'émulsine provoquait une libération de glucose et d'acide indolpropionique lorsqu'elle agissait sur les cultures de *B. megatherium*. Nous avons tout lieu de penser que la substance ainsi décomposée par l'émulsine est précisément l'ester glucosidique de l'acide indolpropionique dont nous venons d'isoler le dérivé tétracétylé et que cet ester, par le fait même, a une configuration β.

La biosynthèse par *B. megatherium* de l'ester β-glucosidique de l'acide indolpropionique doit être rapprochée de la biosynthèse par ce même germe de l'ester glucosidique de l'acide anthranilique que nous avons mise en évidence dans nos recherches précédentes [3], [4], [5]; l'une et l'autre constituent les deux premiers exemples d'un phénomène général dont nous entreprenons d'étudier le mécanisme et l'éventuelle signification biologique.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur la présence constante d'acide citrique dans le test calcaire des Invertébrés.* Note de M. **Paul V. Creac'h**, présentée par M. Louis Fage.

La présence normale de quantités notables d'acide citrique salifié au sein de formations calcaires d'origine animale n'a été signalée que dans la coquille d'œuf de Poule [1] ainsi que dans le test des Gastéropodes et Céphalopodes [2].

Dans le but de vérifier s'il s'agissait de cas particuliers ou d'un phénomène d'une portée plus générale, valable chaque fois que s'élabore un dépôt calcaire non pathologique, il a été procédé systématiquement au dosage de l'acide citrique dans le test de divers Invertébrés, marins pour la plupart.

La méthode utilisée est une adaptation de celle de Kogan modifiée par Peynaud [3]. Afin d'avoir une précision satisfaisante, on opère sur une prise d'essai minimum de 10 g de dépôt calcaire, séché et pulvérisé. L'acétone provenant de l'oxydation de l'acide citrique est dosée iodométriquement après purification.

Voici, exprimés en milligrammes d'acide citrique hydraté (P. M. 210), un certain nombre des résultats moyens obtenus :

---

[4] D. Robert et J. Tabone, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, **34**, 1952, p. 1099.
[5] J. Tabone et D. Robert, *Comptes rendus*, **234**, 1952, p. 1916.

[1] Taufel et Krusen, *Z. anal. Chem.*, **131**, 1950, p. 341-347.
[2] Creac'h, *C. R. Soc. Biol.*, **147**, 1953, p. 671-673.
[3] Peynaud, *Ann. Chim. Analytique*, **28**, n° 7, 1946, p. 135 (juillet).

	Acide citrique (mg pour 100 g).	Forme minéralogique (***).
Bryozoaires (*).		
Cellepora pumicosa L. :		
Zoarium entier	14,9	C
Echinodermes (*).		
Paracentrotus lividus Lmk. :		
Test	25,0	C
Piquants	8,5	C
Lanterne	5,0	C
Sphaerechinus granularis Lmk :		
Test	12,8	C
Piquants	9,04	C
Lanterne	3,7	C
Mollusques		
Lamellibranches.		
Mytilus edulis L	4,8	C (Nacre = A)
Pecten maximus L. (**)	4,4	C
Chlamys varius L. (**)	4,13	C
Ostrea edulis L.	4,0	C
Gryphaea angulata Lmk. :		
Nacre	2,2	C
Couche crayeuse	10,7	C
Cardium edule L. (**)	3,8	A
Venus verrucosa L (**)	4,8	A
Tapes decussatus L. (**)	4,3	A
Gastéropodes.		
Patella vulgata L. (**)	2,6	
Helix pomatia L.	3,8	A
Céphalopodes.		
Sepia officinalis L. :		
Partie interne de l'os	9,9	

(*) Provenant de Guéthary (Basses-Pyrénées (mars 1952).

(**) Recueillis à Brest (août 1952) :

Les autres animaux marins sont originaires du Bassin d'Arcachon (février 1952).

Dans la limite où la détermination de l'âge était possible, tous les individus étudiés avaient environ trois ans.

(***) A, Aragonite; C, Calcite.

CRUSTACÉS.

	Acide citrique (mg pour 100 g).	Largeur du Céphalothorax (cm).	Provenance et date de capture.
	Cirripèdes.		
Pollicipes cornucopia :			
Plaques de la coquille...	2,3	–	Biarritz (fév. 1952)
	Décapodes.		
Carcinus mœnas Penn. :			
Céphalothorax.........	21,8	4	Arcachon (juill. 1952)
»	47,9	7	» »
Cancer pagurus L. :			
Céphalothorax.........	39,0	8,4	Brest (août 1952)
Homarus vulgaris Edw. :			
Céphalothorax (*)......	43	–	Porspoder (août 1952)
Pinces................	73	–	» »

(*) La longueur du céphalothorax était de 165 cm comptée à partir de l'extrémité du rostre. L'animal pesait 1010 g.

L'ensemble des résultats expérimentaux permet de formuler les conclusions suivantes :

1° La présence constante d'acide citrique amène à considérer cette molécule comme un constituant normal des dépôts biologiques calcaires non pathologiques du règne animal. Par ordre de richesse croissante en cet acide dont le taux varie de 20 à 730 parties par million, on peut classer ici : la coquille des Crustacés Cirripèdes, celle des Mollusques, le squelette des Échinides et la carapace des Crustacés Décapodes.

2° La répartition n'est pas uniforme au sein des différentes pièces du « squelette » ou de la carapace calcaire des Invertébrés.

Chez les Oursins on a toujours, par ordre de teneur décroissante : le test, les piquants et la lanterne; les pinces des Décapodes sont habituellement plus riches que le céphalothorax.

3° Le taux d'acide citrique des coquilles de Mollusques ne présente aucune relation avec la forme minéralogique de leur CO_3Ca, comme il apparaît à la suite de recherches menées parallèlement au moyen des rayons X.

4° Il est intéressant de confronter la faible teneur en acide citrique du test calcaire des Invertébrés avec celle du squelette d'apatite complexe des Vertébrés, qui en contient de 0,5 à 2 %.

IMMUNOLOGIE. — *Modifications apportées, par le salicylate de sodium, aux qualités immunologiques du sérum de cheval.* Note de M. **Albert Delaunay**, transmise par M. Gaston Ramon.

Du sérum de cheval traité dans des conditions convenables par le salicylate de sodium perd son pouvoir déchaînant chez des animaux sensibilisés au sérum normal.

Versons dans des tubes qui contiennent déjà, chacun, 1 g de salicylate de sodium 10 ml de sérum de cheval frais. Le sel se dissout aussitôt, sans modifier sensiblement le pH du milieu. Gardons quelques uns de ces tubes à la température du laboratoire (18° environ), disposons d'autres tubes dans une étuve à 37°, enfin soumettons les derniers à un chauffage de 1 heure à 56°. Quand on retire ceux-ci du bain-marie, on est frappé par le reflet opalin (plus ou moins marqué, d'ailleurs, selon les tubes) que réfléchit le sérum. Les jours suivants, une opalescence de même type prend naissance, d'abord dans les sérums placés à 37°, puis dans ceux gardés à 18° (mais avec une rapidité et, cette fois encore, avec une intensité assez variables d'un tube à l'autre). Cependant, l'opalescence augmente dans les tubes qui ont été chauffés à 56°. Puis, le sérum devient visqueux. Enfin, il se prend en masse (gélification sans précipitation). Des phénomènes semblables surviendront dans tous les autres tubes mais plus tardivement, le retard étant surtout accusé pour les tubes maintenus à 18°.

Ceci établi, prenons un lot de cobayes qui ont été sensibilisés au sérum de cheval normal par une injection sous-cutanée (1 ml) de ce sérum faite trois semaines plus tôt. Injectons dans une saphène de ces animaux 1 ml de sérum de cheval frais. Un choc typique, et très souvent mortel, se produit alors dans la grande majorité des cas (ainsi, sur 52 animaux que nous avons nous-même traités de la sorte, 29 sont morts, 18 ont subi un choc très marqué; cinq fois seulement, la réaction a été légère ou nulle). Traitons à présent un autre lot de cobayes pareillement sensibilisés par 1 ml d'un sérum de cheval qui vient d'être salicylé à 1 g p. pour 10 ml et chauffé 1 h à 56°. Ce qu'on observe alors est très différent. Pendant et aussitôt après l'injection, agitation anormale de l'animal puis, très vite, tout rentre dans l'ordre. Nombre de chocs (mortels ou non) observés sur 27 animaux : 0.

Ce sont des faits comparables que l'on relève lorsqu'au lieu du sérum chauffé à 56° et utilisé extemporanément, on utilise des sérums qui, également salicylés à 1 pour 10, ont été conservés au moins deux jours à 37° et 6 jours à 18°. Quelques irrégularités peuvent toutefois être enregistrées. Ainsi, sur 29 animaux traités par 1 ml de sérum gardé à 18° (de 6 à 25 jours), nous avons dû noter deux chocs mortels et deux chocs typiques; tous les autres cobayes, cependant, et mis à part le bref moment de malaise initial, demeurant en parfaite santé.

Nous pouvons donc conclure que le salicylate utilisé dans la proportion de 1 g pour 10 ml est en mesure de faire perdre au sérum de cheval [1], chez les animaux sensibilisés, et

---

[1] De même à différents extraits de tissus (reins de rats, entre autres).

surtout quand son action a été renforcée par celle de la chaleur, son pouvoir déchaînant habituel. Des doses deux fois plus faibles (0,50 g de sel pour 10 ml de sérum) exercent un effet à peu près identique. En revanche, avec des doses dix fois plus faibles, on ne recueille plus que des résultats assez irréguliers.

Le simple chauffage (1 h à 56°) est incapable, à lui seul, de faire perdre au sérum son pouvoir déchaînant. Comment agit ici le salicylate? ([2]) On peut éliminer un simple effet de sel : 1° le sérum de cheval, salicylé extemporanément à 1 pour 10, reste déchaînant; même remarque si, au lieu de salicylate, on utilise du chlorure; 2° le sérum salicylé et chauffé ne recouvre pas son pouvoir déchaînant après élimination par dialyse du salicylate (élimination vérifiée au moyen du perchlorure de fer). Un mode d'action paraît, au contraire, probable : le salicylate entraîne une dénaturation des protéines sériques. En sa faveur, mentionnons quelques faits déjà cités dans la littérature ([3]), l'aspect du sérum et, surtout, ce que nous ont montré plusieurs tests que nous avons mis personnellement au point ([4]); mais nous devons ajouter aussitôt qu'il s'agit d'une dénaturation ménagée. 1° Le sérum salicylé et chauffé reste parfaitement capable de sensibiliser des cobayes au sérum de cheval normal. Il sensibilise d'ailleurs aussi au sérum salicylé ([5]); 2° ajoutons, d'autre part, à un sérum de lapin antisérum de cheval, du sérum de cheval salicylé à 1 pour 10 : on note une précipitation puis une dissolution du précipité après addition d'un sérum salicylé et agitation du tube, un louche permanent après addition d'un sérum salicylé et dialysé (tous ces phénomènes paraissant très spécifiques).

Nous envisagerons ailleurs la portée de ces divers résultats. Ailleurs, nous dirons aussi ce que nous avons observé en étudiant, *in vitro*, en présence de salicylate, des réactions de précipitation, de floculation (anatoxines), d'agglutination, d'opsonisation et aussi les réactions sérologiques de la syphilis ([6]). Ici, du moins, nous tenons à signaler que les faits ci-dessus décrits nous semblent de nature à conduire à des applications non dénuées d'intérêt, par exemple en ce qui concerne la pratique de la sérothérapie ou des transfusions sanguines, ou encore la préparation d'homo et d'hétérogreffes d'os ou d'artères.

A 15 h 40 m l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 16 h.

R. C.

([2]) Le benzoate de sodium et l'ortho-iodobenzoate de sodium ont, à cet égard, une action qui rappelle celle du salicylate.

([3]) *J. Immunology*, **70**, 1953, p. 141.

([4]) Nous pensons tout particulièrement à ce que nous avons vu en recherchant l'action du salicylate sur le collagène A et la fécule de pomme de terre.

([5]) Des cobayes sensibilisés au sérum salicylé deviennent également sensibles au sérum traité (1 g pour 10 ml) par l'ortho-iodobenzoate de sodium.

([6]) Ces réactions sont ou apparemment supprimées ou modifiées.



ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU MERCREDI 28 OCTOBRE 1953.

PRÉSIDENCE DE M. MAURICE DE BROGLIE.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. le **Président** annonce à l'Académie le décès, survenu à Lausanne, le 23 octobre, de M. **Maurice Lugeon**, Associé étranger.

L'allocution nécrologique d'usage sera lue en la prochaine séance.

ENDOCRINOLOGIE. — *Effets comparés de l'acide diméthyl-éthyl-allénolique et de l'œstradiol sur la gestation chez la Souris.* Note de MM. **Robert Courrier** et **Roberto Corrêa Freire** (¹).

L'action abortive des œstrogènes chez certaines espèces semble bien due à un antagonisme hormonal vis-à-vis de la progestérone.

La comparaison des effets de l'acide diméthyl-éthyl-allénolique, œstrogène artificiel réalisé dans notre laboratoire par A. Horeau et J. Jacques et de l'œstradiol, hormone naturelle, a déjà fait l'objet de plusieurs recherches de notre part.

L'œstrogène artificiel est environ quatre fois plus actif que l'œstradiol sur le vagin du Rat (R. Courrier, A. Horeau et J. Jacques, 1948) (²); cependant son influence est plus tardive en raison du blocage de la fonction phénol par un radical méthyle (L. Chedid et A. Horeau, 1951) (³).

La préparation de la muqueuse utérine de la Lapine à l'action de la progestérone nécessite au contraire des doses plus élevées de l'œstrogène artificiel (R. Courrier, A. Horeau et J. Jacques, 1948) (²). De même chez la

(¹) Il s'agit d'une Note préliminaire. R. C. Freire, qui a été chargé de ces expériences au laboratoire d'Endocrinologie du Collège de France, les exposera en détails dans un travail *in extenso*.

(²) *C. R. Soc. Biol.*, 142, 1948, p. 146.

(³) *C. R. Soc. Biol.*, 145, 1951, p. 1679.

Lapine, l'avortement est obtenu plus aisément avec l'œstradiol qu'avec l'acide diméthyl-éthyl-allénolique (R. Courrier, R. Colonge et L. Chédid, 1953) ([4]).

Chez la Souris, l'hormone naturelle exerce vis-à-vis de la progestérone un antagonisme plus évident que celui de l'œstrogène artificiel; nous avons remarqué cette différence en opérant sur le déciduome traumatique (R. Courrier, R. Colonge et L. Chédid, 1953) ([3]).

Nous relaterons brièvement ici les premiers résultats obtenus en comparant les effets des deux œstrogènes sur la gestation de la Souris. Chacune des deux substances est injectée à la dose quotidienne de 5 γ du 4e au 9e jour de la gestation, le 1er jour étant fixé par l'existence du bouchon vaginal. L'autopsie est pratiquée le 15e jour.

Dans ces conditions, l'acide diméthyl-éthyl-allénolique (éther méthylique) et l'œstradiol empêchent toujours l'installation de la grossesse : on ne trouve pas trace de nidation à l'examen de l'utérus. Les frottis vaginaux deviennent positifs (présence exclusive de cellules kératinisées) du 7e au 12e jour avec l'œstrogène artificiel et du 5e au 11e jour avec l'œstradiol.

Ce premier résultat étant acquis, on recommence les expériences, mais en plus on injecte de la progestérone du 3e au 15e jour à la dose quotidienne de 1 ou de 2 mg.

Sur dix animaux qui reçoivent à la fois l'œstradiol et la progestérone, un seul montre des traces certaines de grossesse; mais les fœtus sont déjà en résorption; les frottis vaginaux tendent vers la kératinisation.

Sur 20 animaux qui reçoivent à la fois l'acide diméthyl-éthyl-allénolique et la progestérone, 18 montrent des traces certaines de grossesse; mais un seul présente au 15e jour des fœtus normaux et vivants; chez les autres, les fœtus, quoique volumineux, sont morts et l'utérus est hémorragique; les frottis vaginaux sont au repos.

La progestérone donnée en excès tend ainsi à s'opposer à l'action abortive des œstrogènes chez la Souris. Cette opposition s'exerce plus nettement vis-à-vis de l'acide diméthyl-éthyl-allénolique. Par surcroît le frottis vaginal révèle que la progestérone neutralise plus aisément l'action kératinisante de l'œstrogène artificiel que celle de l'hormone naturelle; ce résultat ne correspond pas à celui de Robson et Sharaf, 1951 ([5]).

Les modalités de l'expérience devront être améliorées afin d'obtenir des fœtus vivants dans un plus grand nombre de cas. Cependant l'action sur la grossesse de la progestérone ajoutée à l'acide diméthyl-éthyl-allénolique est évidente. Un tel résultat s'inscrit en faveur de l'idée que l'action

([4]) *C. R. Soc. Biol.*, séance du 13 juin 1953.

([5]) *J. Endocrin.*, 7, 1951, p. 177.

abortive des œstrogènes est due à un antagonisme hormonal à l'égard de la progestérone. L'adjonction de cette hormone peut corriger jusqu'à un certain point l'effet abortif, en même temps qu'elle neutralise l'action kératinisante sur le vagin.

On trouvera dans ces résultats une nouvelle preuve de l'existence d'un antagonisme entre les deux hormones femelles chez la Souris; elle s'ajoute aux arguments antérieurement fournis par F. Morel, 1948 [6], dans notre laboratoire, et s'oppose aux affirmations de certains auteurs [7].

ASTRONOMIE. — *Sur la structure interne des planètes géantes.*
Note de M. **Alexandre Dauvillier**.

L'auteur montre que l'hypothèse d'une abondante atmosphère d'hydrogène a empêché jusqu'ici la compréhension de la nature des planètes géantes. Il décrit un modèle privé d'hydrogène libre, basé sur l'abondance cosmique des éléments et leurs affinités chimiques et montre, par l'application de la théorie cinétique des gaz, comment ces planètes ont perdu leur hydrogène non combiné et leur hélium.

Dans une précédente Note [1], étudiant la chimie cosmique d'un mélange de Russell au cours de son refroidissement, nous avons considéré les planètes géantes comme isothermes et essentiellement constituées de glaces d'hydrures légers. D'autres modèles ont été proposés par R. Wildt, Lwoff, W. H. Ramsey. Dans un Ouvrage récent, G. Gamow [2] adopte, pour Jupiter, un modèle dû à H. Brown, formé d'un noyau dense, analogue à une planète terrestre, ayant une masse de 2 %, une enveloppe de glaces (H_2O, NH_3, CH_4), comptant pour 8 % et une atmosphère d'hydrogène-hélium (90 %) comprimée à une densité voisine de celle de l'eau. Cependant, si l'on attribue à ces trois constituants les plus hautes densités permises : soit 5,5 $g.cm^{-3}$ pour le noyau, 2,0 pour l'enveloppe et, pour l'atmosphère, la valeur 0,8 (qui serait théoriquement celle de l'hydrogène sous sa forme quasi métallique atteinte sous 7.10^5 atm), la densité moyenne n'est encore que 0,85 et très inférieure à celle de la planète : 1,36. De plus, cette structure est physiquement inadéquate, car l'atmosphère de méthane et d'ammoniac est superficielle. L'aspect, l'albedo et la turbulence de la surface sont incompatibles avec les propriétés optiques d'une énorme enveloppe solide d'hydrogène et d'hélium.

On admet habituellement, sur la base des théories cosmogoniques d'accrétion, que les planètes géantes renferment une quantité majeure

(6) *C. R. Soc. Biol.*, **142**, 1948, p. 1409.

(7) C. W. Hooker et F. R. Forbes, *Endocrinology*, **41**, 1947, p. 158.

(1) A. Dauvillier, *Comptes rendus*, **215**, 1942, p. 220; *Genèse, nature et évolution des planètes*, 1 vol. 350 pages, Paris, Hermann, 1947.

(2) *The creation of the Universe*, 1 vol. 147 pages, New-York, Viking Press, 1952.

d'hydrogène et cette hypothèse a, jusqu'à ce jour, empêché la compréhension de leur structure. Le calcul montre qu'une atmosphère isotherme d'hydrogène à 150° K provoquerait sur Jupiter, une variation de pression de 10^6 pour une dénivellation de 260 km seulement. Dans ces conditions, l'hydrogène deviendrait solide à une faible profondeur et aucune turbulence ne pourrait se manifester. Nous voulons montrer, au contraire, que, sur la base des théories de filiation, on est conduit à admettre qu'elles ont perdu, lors de leur extraction du Soleil, la totalité de l'hydrogène libre et de l'hélium et comment cette hypothèse rend compte de leur densité et de leur aspect.

Dans une précédente Note (3) nous avons déjà montré que de telles considérations rendaient aisément compte de la nature des planètes terrestres et des météorites et qu'elle donnait une base théorique à la géochimie. Nous partirons du même mélange de Russell précisé, pour les éléments plus lourds que l'hélium, par les *Tables d'abondance cosmique* dressées à partir des travaux de F. W. Clarke, H. Washington, W. Vernadsky, V. M. Goldschmidt, H. N. Russell, H. Brown. Le problème est alors complètement déterminé. Si, dans ces Tables, on combine les éléments selon leurs affinités, à haute, puis à basse température, on obtient une représentation quantitative approchée de la nature des planètes géantes Le noyau aura la structure d'une planète terrestre : il sera formé d'une partie centrale de ferro-nickel, de densité 8,0, entouré d'une scorie de sulfures, phosphures, carbures et siliciures métalliques et d'une lithosphère de silicates terreux, recouverte d'halogénures alcalins, de densité 3,5 et de même masse. Sa densité moyenne : 4,9 est très voisine de celle des planètes terrestres. Il est environné d'un « océan » de structure complexe, formé d'une épaisse couche de glaces (H_2O, H_2S) de Bridgman (44 %) de forte densité, surmontée d'une couche gazeuse fortement comprimée de néon (12,7 %, densité : 1,2), sur laquelle flotte l'ammoniac solide (22 %, $d = 0{,}82$), lui-même recouvert d'un océan de même masse de méthane liquéfié (20 %, $d = 0{,}41$). La densité moyenne de l'ensemble, obtenue par différence, est égale à 1,0. Les densités des satellites des planètes géantes sont comprises entre ces limites (3,7-1,9). La banquise d'ammoniac est disloquée par la rotation différentielle.

La structure interne de Jupiter est, par exemple, donnée par le tableau suivant :

	Masses (%).	Densités (g cm^{-3}).	Volumes (10^{27} cm^3).	Épaisseurs (10^8 cm).
Noyau	16,6	8,0	39	21
Lithosphère	16,1	3,5	87	10
Océans	67,3	1,0	1274	39
Jupiter	1900.10^{27} g	1,36	1400	70

(3) A. DAUVILLIER, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 1081.

L'atmosphère est, comme on le sait, due à la tension de vapeur de cette enveloppe. Elle est formée d'une épaisseur de 150 m de méthane normal et de 7 m d'ammoniac normal, auxquels s'ajoute vraisemblablement un reliquat d'hydrogène et d'hélium. La Tache Rouge que nous avions, dès 1941, considérée comme un continent d'ammoniac solide flottant dans une atmosphère d'azote comprimé, flotte en réalité, sur l'atmosphère de néon et est immergée dans l'océan de méthane.

Cette structure, dénuée de tout arbitraire, est en accord avec la mécanique céleste pour donner un très faible moment d'inertie dû à la faible densité superficielle. Elle s'accorde avec la rotation différentielle, résidu des effets mécaniques de surface provoqués par la naissance des satellites. Il nous faut encore la justifier en montrant comment les planètes géantes ont pu perdre leur atmosphère d'hydrogène et d'hélium.

Le mélange de Russell ne comportant que 8 %, au plus, d'éléments plus lourds que l'hélium et Jupiter ayant perdu la presque totalité de son hydrogène et tout son hélium, sa masse primitive était 9 fois plus grande (ou 4,5 fois, d'après la théorie des planètes jumelles). En admettant une densité moyenne initiale, justifiée par d'autres considérations, de l'ordre de celle de l'air normal, son volume primitif aurait été comparable à celui du Soleil. La vitesse critique moléculaire d'évasion à la surface d'une telle planète est de 40 km/s, c'est-à-dire que les atomes doués d'une vitesse supérieure à 40/4, soit 10 km/s, s'échapperont en quelques milliers d'années. Cette vitesse est celle de l'hélium à 15 900° K et il a suffi que la température superficielle atteigne cette valeur pendant la contraction de la planète pour que l'hélium s'échappe. Cette vitesse critique est atteinte par l'hydrogène atomique à 4 000° K, température voisine de celle des taches solaires pour laquelle tous les hydrures lourds et légers sont déjà formés.

C'est à ce stade gazeux raréfié à haute température que les éléments se sont séparés sous l'influence de la gravité par *condensation fractionnée* (pluies), en passant par leurs points d'ébullition, au cours du très rapide refroidissement. La diffusion seule est incapable d'opérer un tel fractionnement, malgré la convection et la turbulence.

On calcule de même, pour Saturne, une vitesse critique de 6,1 km/s égale à la vitesse de l'hélium à 6 000° K. Saturne a perdu tout son hydrogène libre, mais a retenu 9 % d'hélium, qui, comprimé sous la pression de 10^5 atm, atteint la densité limite 0,12 et donne à la planète la densité 0,7.

M. le **Président** dépose sur le Bureau de l'Académie un Ouvrage intitulé : *Figures pharmaceutiques françaises. Notes historiques et portraits* (1803-1953),

dont M. René Fabre a écrit la *Préface* et qui contient entre autres articles des Notices de MM. Maurice Javillier, Marcel Delépine, Raoul Combes, Gabriel Bertrand, Paul Lebeau, René Souèges, Charles Dufraisse.

M. le **Secrétaire perpétuel** dépose sur le Bureau de l'Académie un fascicule intitulé : *Onoranze a Vito Volterra,* consacré aux Cérémonies qui ont eu lieu à Ancone en 1950 à la mémoire de ce Savant.

M. **Paul Fourmarier** adresse en hommage à l'Académie une collection de tirages à part de ses derniers travaux de géologie.

M. **Gottlieb Flückiger** adresse en hommage à l'Académie 1° un Mémoire intitulé : *Problèmes de l'immunisation contre la fièvre aphteuse dans la pratique;* 2° un Ouvrage de M. W. Hofmann intitulé : *Die Fortpflanzungsstörungen des Rindes und deren Behebung,* dont il a écrit les *Préfaces.*

L'Ouvrage suivant est présenté par M. **Gustave Ribaud.**

Mémorial des sciences physiques. Fasc. LVI. *Conduction thermique dans les gaz raréfiés. Coefficient d'accommodation,* par F. Marcel Devienne.

PLIS CACHETÉS.

A la demande de l'auteur, le pli cacheté accepté en la séance du 4 mai 1953 et enregistré sous le n° 13 091, est ouvert par M. le Président.

Le document qui en est retiré contient une Note de M. **Jean-Pierre Guermont** intitulée : *Sur quelques diamines tertiaires et composés d'ammonium quaternaires diacétyléniques,* qui, à la demande de M. **Tréfouël**, sera insérée dans les *Comptes rendus.*

DÉSIGNATIONS.

MM. **Léon Binet** et **Robert Courrier** sont désignés pour représenter l'Académie à la Cérémonie du Souvenir, organisée par la Fédération Nationale des Médecins du Front, qui aura lieu à la Faculté de médecine de Paris, le 11 novembre 1953.

CORRESPONDANCE.

M. **Francis Perrin** prie l'Académie de bien vouloir le compter au nombre des candidats à la place vacante, dans la Section de physique générale, par le décès de M. *Jean Becquerel*.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° *Bibliographie de J. J. Berzelius*, publiée au nom de l'Académie Royale des sciences de Suède, par Arne Holmberg. Première partie. *Ouvrages imprimés*. Deuxième supplément. Seconde partie. *Manuscrits*. Supplément (imp. en langue suédoise).

2° Colloques internationaux du Centre National de la Recherche Scientifique. XXXVI. *Les méthodes formelles en axiomatique*. Paris, décembre 1950.

3° International Union for the protection of nature. *A Guide to Conservation*, by E. Laurence Palmer.

4° *Communications au XIIIe Congrès international de chimie pure et appliquée*, par MM. M. M. Doubinine, Y. I. Guérassimov, G. S. Jdanov, Z. V. Zvonkova, K. T. Porochine, V. V. Korchak, E. D. Kaverzniéva (imp. en langues russe et française).

5° IVe Congrès des Ingénieurs des Pays Arabes, Beyrouth, 19-22 juillet 1950. *Géologie et hydraulique au Liban ou étude géologique préliminaire d'une retenue sur le Litani*, par Louis Dubertret.

6° République libanaise. Ministère des Travaux publics. *Carte géologique au* 50 000e : *Feuille de Saida, de Rayak, de Baalbek, de Djezzine, de Sir ed Danié, de Beyrouth, de Tripoli, de Qartaba, de Merdjayoun, de Zahlé*.

Il signale également un fascicule polycopié : Documentation mathématique. Textes publiés sous la direction de Paul Belgodère. Fasc. 25. *État des périodiques de mathématiques et de physique figurant à la Bibliothèque de la Sorbonne*. Liste dressée d'après les registres de la Sorbonne, par Mme Siestrunk.

ALGÈBRE. — *Analyse harmonique dans les groupes localement compacts*. I. Note de M. **Shin-ichi Matsushita**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

Étude de l'analyse harmonique dans les groupes localement compacts sans aucune restriction, par exemple abélien ou unimodulaire; pour cela, on définit l'espace des caractères et construit une mesure de Radon positive sur celui-ci au moyen de l'analyse fonctionnelle d'algèbre de Banach.

1. On considère un groupe G localement compact d'éléments $x, y, \ldots$ (e étant l'élément unité), qui ne sera supposé ni abélien ni unimodulaire sauf

mention expresse du contraire. Rappelons d'abord les définitions des principaux espaces utilisés :

$L^2(G)$, espace (hilbertien) des fonctions de carré sommable sur G pour la mesure de Haar (à gauche) dx;

$L(G)$, espace normé des fonctions sommable pour dx, qui n'est autre qu'un groupe-algèbre au sens de M. I. E. Segal [1], muni de l'opération * telle que $f^*(x)=\overline{f(x^{-1})}\rho(x)$ [2];

$H(G)$, sous-espace normé réel de $L(G)$, constitué par les éléments hermitiens, $f^*=f$.

Alors la boule unité fermée E du dual $\Gamma(H(G))$ de l'espace $H(G)$ est faiblement compacte [3]; soit Π l'ensemble de toutes les fonctions linéaires φ sur $L(G)$ telles qu'on ait $\varphi(f^*f)\geqq 0$ et $\varphi(f^*)=\overline{\varphi(f)}$. Π est alors considéré une partie fermée convexe $\hat{\Pi}$ de $\Gamma(H))$. En posant $E_0=E\cap\hat{\Pi}$, E_0 est régulièrement convexe et possède un suffisamment grand nombre de points extrémaux (p. extr.), d'après le théorème connu de MM. Krein et Milman [4].

Définition. — Désignant l'ensemble des p. extr. de E_0 par $S(E_0)$, on appelle *espace de caractères* $V_0(S(E_0)\cup\theta)^a-(\theta)$, θ étant l'origine de E_0 et $(.)^a$ l'adhérence de $(.)$, et *transformée généralisée de Fourier* (*t. g. F.*) de f la fonction $\tilde{f}$ (faiblement continue) sur V_0 définie par $\tilde{f}(\varphi)=\varphi(f)$, $f\in L(G)$.

V_0 est alors localement compact par rapport à la topologie faible; si G est abélien, V_0 coïncide avec le groupe dual $\hat{G}$ de G. $\tilde{f}$ s'écrit comme

$$\tilde{f}(\varphi)=\int_G\overline{\xi_\varphi(x)}f(x)\,dx$$

pour chaque φ de V_0, où ξ_φ est une fonction continue de type positif sur G, $|\xi_\varphi(x)|\leqq 1$; pour que $\varphi\in S(E_0)$, il faut et il suffit que ξ_φ soit élémentaire et $\xi_\varphi(e)=1$ [5].

2. Proposition 1. — *Pour chaque* $\varphi\in\Pi$, $I_\varphi=$ *Ens.*$(f;\ \varphi(g^*f)=0$ *pour tout* $g\in L(G)$ *est un idéal à gauche fermé de* $L(G)$, *tel que* $L(G)/I_\varphi=\{X_f,\ f\in X_f\}$ *soit un espace pré-hilbertien, relatif au « produit scalaire »* $(X_f, X_g)_\varphi=\varphi(g^*f)$.

En posant $L^{1,2}(G)=L(G)\cap L^2(G)$, $L^{1,2}(G)/I_\varphi$ est un sous-espace pré-hilbertien de $L(G)/I_\varphi$ pour chaque φ.

---

(1) *Trans. Amer. Math. Soc.*, 53, 1947, p. 73-88.

(2) $\rho(x)$ désigne la densité de mesure de Haar à droite, c'est-à-dire $d(x^{-1})=\rho(x)\,dx$; $\rho(x)=\Delta(x^{-1})$ dans la notation de M. Weil; *voir* A. Weil, *Actual. Sc. Ind.*, 869, p. 39-40.

(3) S. Kakutani, *Proc. Imp. Acad.*, 16, 1940, et J. Dieudonné, *Ann. Éc. Norm. Sup.*, 59, 1942, p. 128, th. 22.

(4) *Studia Math.*, 9, 1940, p. 133-138.

(5) *Voir* par exemple, H. Cartan et R. Godement, *Ann. Éc. Norm.*, 3, 64, 1946, p. 79-99, ou R. Godement, *Trans. Amer. Math. Soc.*, 63, 1948, p. 1-84.

Notations. — B_0, Ens. $(f^*f;\ f\in L^{1,2}(G))$; B, Ens. $(f^*f;\ f\in L(G))$; $(.)_\varphi$, $(.)_R$ ou $(.)_K$, enveloppe positive, réelle, ou resp. complexe de $(.)$; $\tilde{X}$, Ens. $(\tilde{f};\ f\in X,\ X\subset L(G))$;

$C(X)$, espace des fonctions continues bornées sur X.

PROPOSITION 2. — $B_0\subset L_C\equiv L(G)\cap C(G)$, *et* $h(e)\geq 0$ *pour tout* $h\in B_0$; *de plus, on a* $g^*f=h_1^*h_1+ih_2^*h_2-(h_3^*h_3+ih_4^*h_4)$, *où* $h_k=(1/2)(g+(-i)^{k-1}f)$ *pour tout* $f,\ g\in L(G)$.

THÉORÈME 1. — *La fonctionnelle* π *définie par* $\pi(\tilde{f})=f(e)$ *pour tout* $f\in(B_C)_K$ *engendre une mesure de Radon positive* $d\varphi$ *sur* V_0, *où* $B_C=B\cap C(G)$.

LEMME 1. — *Si* $\tilde{f}(\varphi)\geq 0$ *pour tout* $\varphi\in V_0$, $f\in L_C$, *alors* $f(e)\geq 0$.

Pour un voisinage compact U, $\xi_U(x)=\int_G c_U(xy)c_U(y)\,dy$ [6] est une fonction continue et de type positif, et si $\tilde{f}(\varphi)\geq 0$ pour tout $\varphi\in V_0$, aussi $\varphi'(f)\geq 0$ pour tout $\varphi'\in\hat{\Pi}$; ceci étant,

$$\varphi_{\xi_U}(f)=\int_G \xi_U(x)f(x)\,dx=\int_U c_U(t)\int_{U^{-1}} c_U(s^{-1})f(ts)\,ds\,dt\geq 0.$$

Si $f(e)<0$ et W soit un voisinage de e tel qu'on ait $f(x)<0$, il est contradictoire pour $UU^{-1}\subset W$, d'où le lemme.

M étant un lattice vectoriel réel engendré par $(\tilde{B}_C)_K$ et $L^+(V_0)$ [7], en posant $\hat{\pi}(g)=\inf_{\tilde{g}^+\leq\tilde{h}}\pi(\tilde{h})$, $\tilde{h}\in(\tilde{B}_C)_\varphi$, pour tout $\tilde{g}\in M$, $\hat{\pi}$ est bien définissable sur M, sous-additive et positivement homogène et $\pi\leq\hat{\pi}$ sur $(\tilde{B}_C)_R$; d'après le théorème connu de Hahn-Banach, il y a une fonctionnelle additive π_0 sur M telle qu'on ait $\pi=\pi_0$ sur $(\tilde{B}_C)_R$. Posons $\hat{\pi}(\tilde{g})=\pi_0^+(\tilde{g}^+)-\pi_0^+(-\tilde{g}^-)$, où $\pi_0^+(\tilde{g}^+)=\sup\pi_0(\tilde{h})$ pour $0\leq\tilde{h}\leq\tilde{g}^+$, $\tilde{h}$, $\tilde{g}\in M$, $\hat{\pi}$ définit une mesure de Radon positive, et $\hat{\pi}=\pi_0=\pi$ sur $(\tilde{B}_C)_R$, d'où résulte le théorème 1.

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Sur les fonctions à centre.*

Note de M. **NICOLAS PASTIDÈS**, présentée par M. Paul Montel.

1. Soit $f(z)$ une fonction analytique au point $z=0$, telle que $f(0)=0$. $f'(0)=s=e^{i\alpha\pi}$, α étant un nombre irrationnel. La fonction $f(z)$ étant donnée par son développement $f(z)=sz+\sum_{n=2}^{\infty}a_nz^n$ nous cherchons une série entière de la forme $\Phi(z)=z+\sum_{n=2}^{\infty}\beta_nz^n$, satisfaisant l'équation $f[\Phi(z)]=\Phi(sz)$.

---

[6] c_U est une fonction caractéristique de U.

[7] $L^+(.)$ désigne l'ensemble des fonctions continues ≥ 0, nulles en dehors d'ensembles compacts.

La détermination formelle de cette série est toujours possible, les β_n étant donnés en fonction des a_n par les équations suivantes :

$$(E)\qquad \begin{cases} (s^2-s)\beta_2 = a_2\beta_1^2, \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots, \\ (s^n-s)\beta_n = S_n(a_2, \ldots, a_n, \beta_1, \beta_2, \ldots, \beta_{n-1}), \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots; \end{cases}$$

où $\beta_1 = 1$ et S_n est un polynome à coefficients positifs.

Si la série $\Phi(z)$ ainsi déterminée a un rayon de convergence non nul, nous dirons avec G. Julia [1] que $z = 0$ est un centre pour la fonction $f(z)$. Dans cette Note, nous établissons deux théorèmes sur les fonctions à centre.

2. Considérons un nombre ε, $0 < \varepsilon < 1$, arbitrairement petit. Relativement à ε, nous définissons l'ensemble $\{n_p\}$ $(p = 1, 2, \ldots)$, comme étant l'ensemble des valeurs de n pour lesquelles $|s^n - s| < \varepsilon$.

Théorème I. — *S'il existe un nombre ρ tel que l'on ait pour tout p, $|\beta_{n_p}| < \rho^{n_p}$, la série $\Phi(z)$ a un rayon de convergence non nul.*

Voici les grandes lignes de la démonstration.

Nous posons $A_n = |a_n|$, et nous considérons les séries suivantes :

$$\varphi(z) = \varepsilon z - \sum_{n=2}^{\infty} A_n z^n \qquad \text{et son inverse} \qquad \varphi^{-1}(z) = \frac{1}{\varepsilon} z + \sum_{n=2}^{\infty} \alpha_n z^n,$$

$$\psi(z) = \frac{1}{\varepsilon} z - \sum_{n=2}^{\infty} c_n z^n, \qquad \text{où} \quad c_n = \begin{cases} \alpha_n \text{ si } n \notin n_p, \\ \max(\alpha_{n_p}, \rho^{n_p}) \text{ si } n = n_p\,; \end{cases}$$

la série inverse de $\psi(z)$, $\psi^{-1}(z) = \varepsilon z + \sum_{n=2}^{\infty} d_n z^n$; la série $\psi(z) = \varepsilon z - \sum_{n=2}^{\infty} d_n z^n$ et son inverse $\psi^{-1}(z) = (1/\varepsilon)z + \sum_{n=2}^{\infty} \delta_n z^n$. Toutes ces séries ont des rayons de convergence non nuls et l'on a

$$d_n \geqq A_n, \qquad \delta_n \geqq c_n \geqq \alpha_n > 0.$$

Le théorème sera prouvé, si nous prouvons que $\delta_n \geqq |\beta_n|$.

Or, pour $n < p_1$, la comparaison des équations (E) à celles qui donnent les α_n en fonction des A_n, nous montre que $\alpha_n \geqq |\beta_n|$ d'où $\delta_n \geqq |\beta_n|$.

Pour n quelconque, on procède par récurrence : Si pour $n < N$ on a $\delta_n \geqq |\beta_n|$, on a aussi $\delta_N \geqq |\beta_N|$. En effet,

$$\beta_N = \frac{S_N(a_2 \ldots, a_N, \beta_1, \beta_2, \ldots, \beta_{N-1})}{s^n - s} \qquad \text{et} \qquad \delta_N = \frac{S_N(d_1, d_2, \ldots, d_N, \delta_1, \delta_2, \ldots, \delta_{N-1})}{\varepsilon}$$

Si $N \notin n_p$, alors $|s^N - s| \geqq \varepsilon$ et, comme $d_n > A_n$, on a $\delta_N \geqq |\beta_N|$.

Si $N = n_p$, alors $\delta_{n_p} \geqq c_{n_p} = \max(\alpha_{n_p}, \rho^{n_p}) \geqq |\beta_{n_p}|$ d'après l'hypothèse.

---

[1] *J. Math. pures et appl.*, **83**, 1918, p. 236 et suiv.

3. Soit $F(z) = z + \sum_{n=2}^{\infty} b_n z^n$ la série inverse de $\Phi(z)$, et $f^1(z), f^2(z), \ldots, f^n(z), \ldots$ la suite des itérées de $f(z)$. Posons :

$$\varphi_n(z) = \frac{z + s^{-1} f^1(z) + s^{-2} f^2(z) + \ldots + s^{-n+1} f^{n-1}(z)}{n} = z + \sum_{p=2}^{\infty} a_{n,p} z^p.$$

Nous disons que $\varphi_n(z)$ tend formellement vers $F(z)$ quand $n \to \infty$, si, quel que soit p, $\lim_{n \to \infty} a_{n,p} = b_p$.

Théorème II. — *Que la fonction $f(z)$ soit à centre ou non, la série $\varphi_n(z)$ tend formellement vers $F(z)$ quand $n \to \infty$.*

En effet, on a d'abord quel que soit p,

$$\lim \frac{1 + s^p + s^{2p} + \ldots + s^{(n-1)p}}{n} = 0.$$

D'autre part, comme,

$$f[\Phi(z)] = \Phi(sz), \qquad \text{on a} \qquad f^n[\Phi(z)] = \Phi(s^n z);$$

donc

$$\varphi_n[F^{-1}(z)] = \varphi_n[\Phi(z)] = \frac{\Phi(z) + s^{-1}\Phi(sz) + s^{-2}\Phi(s^2 z) + \ldots + s^{-n+1}\Phi(s^{n-1} z)}{n}.$$

Le coefficient de z^{p+1} dans le développement du second membre est

$$\frac{1 + s^p + s^{2p} + \ldots + s^{(n-1)p}}{n} \beta_{p+1}$$

et tend vers zéro quand n tend vers l'infini. On a donc formellement

$$\lim_{n \to \infty} \varphi_n[F^{-1}(z)] = z \qquad \text{ou} \qquad \lim_{n \to \infty} \varphi_n(z) = F(z).$$

4. Du théorème qui précède on peut déduire le corollaire suivant, qui comprend un théorème de G. Julia [2] à savoir que si la suite $\{f^n(z)\}$ est normale la fonction $f(z)$ est à centre.

Corollaire. — *Si la suite $\{f^n(z)\}$ est normale dans un certain domaine D qui renferme l'origine, la suite $\{\varphi_n(z)\}$ converge uniformément dans D vers $F(z)$.*

La suite $\{f^n(z)\}$ étant normale dans D, elle est bornée dans ce domaine puisque $f^n(0) = 0$. Il s'ensuit que la suite $\{\varphi_n(z)\}$ est aussi bornée dans D, donc elle forme dans ce domaine une famille normale. Comme d'autre part cette suite converge formellement vers $F(z)$, on conclut que $F(z)$ a un rayon de convergence non nul et que dans D la suite $\{\varphi_n(z)\}$ tend uniformément vers $F(z)$. La série $F(z)$ ayant un rayon de convergence non nul, la fonction $f(z)$ est à centre.

---

(2) *Ibid.*, p. 239-242.

ÉQUATIONS AUX DÉRIVÉES PARTIELLES. — *Équations qui se décomposent.* Note de M. **Henri Pailloux**, présentée par M. Henri Villat.

Après avoir indiqué la forme générale des solutions d'une équation aux dérivées partielles linéaire, l'auteur donne la solution générale d'une équation $\Omega^m u = 0$, ou $\Omega_1 \Omega_2 u = 0$, connaissant les solutions des équations $\Omega v = 0$, ou $\Omega_1 u = 0$, $\Omega_2 w = 0$, les Ω étant des opérateurs indépendants des variables.

1. Soit $u(x_i)$, $(i = 1, 2, \ldots, n+1)$ la solution générale d'une équation aux dérivées partielles, linéaire et homogène, à $n+1$ variables, et d'ordre quelconque. Le théorème de Cauchy-Kowalewski affirme que la solution générale dépend d'un certain nombre de fonctions arbitraires $\varphi_k(a_h)$, dépendant de n variables a_h, définies dans un domaine D où l'élément de volume est $d\tau$. Si l'on considère u comme une fonctionnelle des φ, il est possible de faire un choix de ces dernières fonctions, de manière que la dérivée fonctionnelle de u par rapport à φ_k soit une solution de l'équation proposée. Il en résulte que la solution générale est de la forme suivante, pour un nombre convenable de valeurs de l'indice k,

$$(1) \qquad u(x_i) = \sum_k \int_D u_k(x_i, a_h)\, \varphi_k(a_h)\, d\tau.$$

Les u_k sont des solutions particulières de l'équation proposée, linéairement indépendantes, et contenant chacune n paramètres a_h.

Le nombre de fonctions arbitraires peut dépendre de la manière de conduire les calculs, ou de la nature des conditions de Cauchy.

2. Dans le cas particulier d'une équation linéaire, homogène et à coefficients constants,

$$(2) \qquad \Omega(T, X_i)\, u(t, x_i) = 0, \qquad \left(T = \frac{\partial}{\partial t}, X_i = \frac{\partial}{\partial x_i}, i = 1, 2, \ldots, n\right).$$

on trouve la solution

$$u(t, x_i) = \sum_\nu \int_D e^{b_\nu t + \Sigma a_i x_i} \varphi(a_i)\, d\tau \qquad (d\tau = da_1\, da_2 \ldots da_n),$$

les b_ν sont les racines, supposées simples, de l'équation algébrique $\Omega(b, a_i) = 0$.

3. Cette méthode ne permet pas facilement de voir si l'on a toutes les solutions de l'équation (2). Aussi est-il préférable de considérer l'équation (2) comme une équation différentielle de la fonction u de la seule variable t, les X_i étant de simples paramètres. Admettons pour commencer que le polynome Ω n'est divisible par aucun carré. L'équation caractéristique de l'équation différentielle en $u(t)$ n'a que des racines distinctes en général, r_ν, racines de l'équa-

tion algébrique $\Omega(r, X_i) = 0$, et la *solution générale* de l'équation différentielle considérée peut se mettre sous la forme suivante

$$u(t) = \sum_{\nu} C_\nu e^{r_\nu t}.$$

Les C_ν sont des quantités indépendantes de t, mais pouvant dépendre des x_i, tandis que les r_ν sont des opérateurs algébriques en X_i. Remplaçons les C_ν par des fonctions arbitraires φ_ν écrites à droite de l'opérateur, nous trouvons la *solution complète* de l'équation proposée sous la forme symbolique suivante :

$$u(t, x_i) = \sum_{\nu} e^{t r_\nu(X_i)} \varphi_\nu(x_i).$$

4. Pour l'équation $\Omega^m u = 0$, la méthode donnée au paragraphe 2 permet de montrer que sa solution générale est un polynome en t, de degré $m-1$, dont les coefficients sont la solution arbitraire de l'unique équation $\Omega v = 0$.

5. Soit l'équation $\Omega_1 \Omega_2 u = 0$, Ω_1 et Ω_2 étant deux opérateurs indépendants des variables, et sans diviseur commun, on peut montrer que la solution générale est la somme des solutions générales des deux équations $\Omega_1 v = 0$, $\Omega_2 w = 0$.

6. Il en résulte que la condition nécessaire et suffisante pour que les deux équations

$$\Omega_1 u = f_1, \qquad \Omega_2 u = f_2,$$

aient une solution commune, Ω_1 et Ω_2 étant premiers entre eux, est que l'on ait identiquement

$$\Omega_1 f_2 = \Omega_2 f_1.$$

On peut établir, en utilisant seulement les propriétés des polynomes premiers entre eux, que le système différentiel

$$\Omega_k u = f_k \qquad (k = 1, 2, \ldots, n),$$

où les Ω_k sont des polynomes premiers entre eux, possède une solution et une seule, si les conditions nécessaires et suffisantes d'intégrabilité

$$\Omega_i f_j = \Omega_j f_i$$

sont vérifiées. La solution, unique, s'obtient à partir de dérivations sur les f_k.

7. Les résultats des paragraphes 3 et 5 peuvent être étendus aux équations aux dérivées partielles linéaires et à coefficients quelconques. Dans le dernier cas, on doit supposer que les opérateurs Ω_1 et Ω_2 sont échangeables. De tels couples d'opérateurs existent.

GÉOMÉTRIE. — *Sur les variétés pseudokähleriennes à courbure holomorphique constante*. Note (*) de MM. **Kentaro Yano** et **Isamu Mogi**, présentée par M. Joseph Pérès.

Les variétés pseudokähleriennes à courbure holomorphique constante. Axiome des plans holomorphiques. Mobilité libre holomorphique. Distance entre deux points conjugués sur une géodésique.

1. Considérons une variété pseudokählerienne, c'est-à-dire, une variété de dimension paire $2n$ de classe C^4 dans laquelle on se donne une métrique définie positive $ds^2 = g_{jk}(x)\,dx^j\,dx^k$ de classe C^3 et un tenseur symétrique gauche $\varphi_{ij}(= g_{ia}\varphi^a{}_j)$ de classe C^3 satisfaisant aux conditions :

(i) $$g_{ab}\varphi^a{}_i\varphi^b{}_j = g_{ij} \qquad \text{(Hermite)},$$

(ii) $$(\varphi^i{}_{j,k} - \varphi^i{}_{k,j})\,\varphi^j{}_l - (\varphi^i{}_{j,l} - \varphi^i{}_{l,j})\,\varphi^j{}_k = 0, \qquad \text{(Eckmann et Frölicher)}$$

(iii) $$\varphi_{ijk} \equiv \varphi_{ij,k} + \varphi_{jk,i} + \varphi_{ki,j} = 0, \qquad \text{(Kähler)};$$

où la virgule désigne la dérivée partielle par rapport aux coordonnées x^i. La dérivée partielle, dans (ii) et (iii), peut être remplacée par la dérivée covariante par rapport aux symboles de Christoffel formés avec les g_{ij}. Nous désignerons la dérivée covariante par ;

Or, en combinant (i), (ii) et (iii), on obtient

$$\varphi_{ijk}\varphi^j{}_l - \varphi_{ijl}\varphi^j{}_k - 2\,\varphi_{jk;i}\varphi^j{}_l = 0.$$

Ainsi, sous les conditions (i) et (ii), (iii) est équivalente à

(iv) $$\varphi_{jk;i} = 0.$$

2. Si l'on prend un vecteur unitaire u^i, alors le vecteur $v^i = \varphi^i{}_j u^j$ est aussi unitaire et orthogonal à u^i. Nous appelons *plan holomorphique* le plan déterminé par u^i et $v^i = \varphi^i{}_j u^j$, et *courbure holomorphique* la courbure k déterminée par un plan holomorphique :

(1) $$k = -\,R_{ijkl}\,u^i v^j u^k v^l \qquad (v^i = \varphi^i{}_j u^j)$$

où R_{ijkl} est le tenseur de Riemann-Christoffel.

Pour que la courbure holomorphique en un point soit constante pour n'importe quel plan holomorphique, il faut et il suffit qu'en ce point, le tenseur de courbure ait la forme :

(2) $$R_{ijkl} = \frac{k}{4}\left[(g_{jk}g_{il} - g_{jl}g_{ik}) - (\varphi_{jk}\varphi_{il} - \varphi_{jl}\varphi_{ik}) - 2\varphi_{ij}\varphi_{kl}\right].$$

S'il en est ainsi en tout point, k est une constante absolue.

(*) Séance du 19 octobre 1953.

Dans une variété pseudokählerienne à courbure holomorphique constante, la courbure générale $K = - R_{ijkl} u^i v^j u^k v^l$ déterminée par deux vecteurs unitaires orthogonaux u^i et v^i est donnée par

$$K = \frac{k}{4}(1 + 3\lambda^2), \tag{3}$$

où $\lambda = \varphi_{ij} u^i v^j$; λ donne ainsi $\cos\theta$, θ étant l'angle entre u^i et $\varphi^i_j v^j$. La formule (3) met en évidence le fait que

$$\frac{k}{4} \leqq K \leqq k \quad \text{pour} \quad k > 0 \qquad \text{et} \qquad \frac{k}{4} \geqq K \geqq k \quad \text{pour} \quad k < 0.$$

3. S'il existe toujours une surface à deux dimensions totalement géodésique passant par un point arbitraire et tangente à un plan holomorphique arbitraire en ce point, nous disons que la variété satisfait à *l'axiome des plans holomorphiques*.

Pour qu'une variété pseudokählerienne satisfasse à l'axiome des plans holomorphiques, il faut et il suffit que la variété soit à courbure holomorphique constante.

Si la variété pseudokählerienne admet un groupe de déplacements qui déplacent deux vecteurs arbitraires u^i et $\varphi^i_j u^j$ en un point arbitraire P en deux vecteurs arbitraires u'^i et $\varphi'^i_j u'^j$ en un point arbitraire P', nous disons que la variété admet la *mobilité libre holomorphique*.

Pour qu'une variété pseudokählerienne admette la mobilité libre holomorphique, il faut et il suffit que la variété soit à courbure holomorphique constante.

4. Dans une variété pseudokählerienne à courbure holomorphique constante positive, les équations de Jacobi

$$\frac{\delta^2 \eta^i}{ds^2} + R^i_{jkl} \frac{dx^j}{ds} \frac{dx^k}{ds} \eta^l = 0$$

pour la variation η^i des géodésiques donnent

$$\frac{\delta^2 \lambda}{ds^2} = -k\lambda; \qquad \frac{\delta^2}{ds^2}\left(\eta^i + \lambda\varphi^i_a \frac{dx^a}{ds}\right) + \frac{k}{4}\left(\eta^i + \lambda\varphi^i_a \frac{dx^a}{ds}\right) = 0,$$

où δ/ds désigne la dérivée covariante le long de la géodésique et

$$\lambda = \varphi_{ij} \frac{dx^i}{ds} \eta^j.$$

Donc, en adoptant les coordonnées de Fermi le long de la géodésique et en supposant $\eta^i = 0$ pour $s = 0$, on obtient

$$\lambda = c \sin\sqrt{k}\, s, \qquad \eta^i + \lambda\varphi^i_a \frac{dx^a}{ds} = a^i \sin\frac{\sqrt{k}}{2} s,$$

où c et a^i sont constantes, d'où, dans une variété pseudokählerienne à courbure holomorphique constante positive, la distance entre deux points conjugués sur une géodésique est constante et égale à $2\pi/\sqrt{k}$, k étant la courbure holomorphique constante positive.

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Rectification au texte d'une Note antérieure* (¹)
Note de M. **Paul Lévy**, transmise par M. Maurice Fréchet.

Il s'agit d'une Note sur les processus markoviens et stationnaires du cinquième type. Dans les six premières lignes du n° 3, le mot *stationnaire* a été écrit quatre fois par erreur. Il faut le remplacer par *instantané*. Cette erreur, qui rend le texte incompréhensible, a été signalée à l'auteur par M. K. L. Chung.

MÉCANIQUE. — *Sur l'excitation asynchrone.*
Note de M. **Nicolas Minorsky**, présentée par M. Henri Béghin.

Dans cette Note on étudie le phénomène de l'excitation asynchrone et l'on montre que ce phénomène est dû au changement de la configuration topologique des courbes intégrales.

Dans la Note précédente (¹), il a été montré que l'extinction asynchrone s'explique par la perte de stabilité de l'oscillation existante pour une fréquence suffisamment grande de l'excitation périodique extérieure (e. p. e., pour abréger). Dans la présente Note, on étudie le phénomène inverse, à savoir : l'apparition d'une oscillation sous l'influence d'une e. p. e. de fréquence quelconque.

Il est à remarquer que les deux phénomènes sont de natures tout à fait différentes. En effet, l'extinction a lieu dans n'importe quelque système auto-entretenu pourvu que la fréquence de l'e. p. e. soit assez grande. Quant à l'excitation, elle n'est observée que dans les systèmes oscillatoires non linéaires « durs », c'est-à-dire ceux dont les caractéristiques s'expriment par des polynomes au moins du cinquième degré. En outre, pour que l'excitation puisse se produire, il faut qu'une condition supplémentaire soit remplie comme on le verra dans la suite.

L'équation différentielle qui régit le phénomène d'excitation est

$$\ddot{x} - (a + cx^2 - ex^4)\dot{x} + x = y \sin \omega t, \tag{A}$$

(¹) *Comptes rendus*, **236**, 1953, p. 1630.

(¹) N. Minorsky, *Comptes rendus*, **237**, 1953, p. 643.

où a, c, e et γ sont des petits nombres que nous supposerons positifs pour le moment. Pour commencer, supposons que $\gamma = 0$ et appliquons la méthode stroboscopique à l'équation (A); il vient

$$\text{(B)} \qquad \frac{dr}{d\tau} = -\sigma r(r^4 - ar^2 - \beta); \qquad \frac{d\varphi}{d\tau} = \frac{gR}{r},$$

où

$$\sigma = \frac{E}{12}; \qquad E = \frac{e}{\varepsilon}; \qquad \alpha = \frac{2c}{\varepsilon}; \qquad \beta = \frac{8a}{\varepsilon}; \qquad g = \frac{\Gamma}{2\pi(\omega^2 - 1)},$$

la fonction $R = R(\varphi)$ ainsi que les autres notations étant les mêmes que dans la Note citée. Il est à noter que $d\varphi/d\tau = 0$ puisque $R(\varphi) = 0$ pour la même raison qu'avant ([1]). La première équation (B) montre que pour $r \cong 0$ (l'état de repos), $dr/d\tau > 0$. Toutefois, ce n'est pas la condition que nous voulons avoir pour $\gamma = 0$. Ce que nous voulons établir, c'est que pour $\gamma = 0$ l'état de repos est stable. Changeons le signe de β [et, dès lors, celui de a dans (A)], ce qui donne la condition voulue. En outre $f(\rho) = \rho^2 - \alpha\rho + |\beta| = 0$, $\rho = r^2$, a maintenant deux racines positives ρ_1 et ρ_2 ce qui indique qu'il y a deux cycles limites (des cercles, dans la première approximation). On a ainsi une configuration topologique bien connue à savoir : un point singulier stable est entouré d'un cycle instable qui, à son tour, est entouré d'un cycle stable. Il en résulte qu'il n'y a pas d'oscillation dans ce cas.

Dans le plan de variables (β, ρ), $f(\rho) = 0$ représente une parabole passant par l'origine, dont l'axe est parallèle à l'axe des β et dont le sommet est de coordonnées $(-\alpha^2/4, \alpha/2)$. Pour $\beta < 0$, on a la configuration que nous venons de préciser. Pour $\beta > 0$, il n'y a qu'une seule racine positive et le point singulier est instable. On reconnaît ainsi le diagramme de bifurcation bien connu ([2]), le point $\beta = 0$ étant le point de bifurcation.

Supposons maintenant $\gamma \neq 0$. Dans ce cas le polynome dans (B) est $f(r) = r^5 - ar^3 + |\beta| r - \varphi(\omega)$ où $\varphi(\omega)$ est une fonction essentiellement positive (*voir* la Note citée). On voit ainsi que maintenant l'état de repos est instable et, comme il existe au moins une racine positive, il en résulte la configuration bien connue, à savoir : un point singulier instable entouré d'un cycle stable. De cette façon, l'oscillation apparaît dès que $\gamma \neq 0$. Le fait que $f(r) = 0$ peut avoir d'autres racines positives ne change en rien cette conclusion car l'oscillation s'établit toujours sur le cycle correspondant à la plus petite racine positive. On voit ainsi que la condition $\beta < 0$ est précisément cette condition supplémentaire qui a été mentionnée plus haut. Il est clair aussi qu'une fois l'oscillation établie de cette façon, elle peut être éteinte en augmentant la fréquence de l'e. p. e.

([2]) H. Poincaré, *Figures d'équilibre d'une masse fluide*, Paris, 1903; A. Andronov et S. Chaikin, *Theory of oscillations*, Princeton University Press, 1949, p. 333.

Ce qui caractérise le phénomène d'excitation asynchrone proprement dit, est l'existence d'un point de bifurcation à laquelle s'ajoute aussi une condition particulière ($\beta < 0$). Sous ces conditions le phénomène d'excitation asynchrone s'explique par le changement de la structure topologique de courbes intégrales selon $\gamma = 0$ ou bien $\gamma \neq 0$.

AÉRODYNAMIQUE. — *Profils de vitesse de couche limite le long d'une plaque plane en fluide compressible.* Note (*) de MM. **Gérard Gontier** et **André Martinot-Lagarde**, présentée par M. Joseph Pérès.

Les auteurs montrent que les profils de vitesse dans la couche limite, laminaire ou turbulente, le long d'une plaque plane sont, jusqu'au nombre de Mach d'approche 0,8 et pour de faibles taux de variation du nombre de Mach le long de la plaque, identiques aux profils obtenus en fluide incompressible.

Continuant l'étude de l'influence de la compressibilité sur la distribution des vitesses dans la couche limite le long d'une plaque plane [1], nous avons fait des essais à nombre de Mach d'approche $M_0 \leq 0,8$ et avec une variation linéaire du nombre de Mach M le long de la frontière de la couche limite. Nous calculons la vitesse locale v à partir de la pression d'arrêt en supposant que la température d'arrêt est constante dans la couche limite.

A chaque abscisse x à partir du bord d'attaque, nous formons les rapports entre les vitesses v et la vitesse V à la frontière de la couche limite et les rapports entre les distances y à la plaque et la distance Δ telle que pour $y = \Delta$ on ait $v/V = 0,722$: la convention fixant Δ est choisie de façon que la pente de la courbe $v(y)$ en $y = \Delta$ ne soit ni trop grande ni trop petite; de plus Δ a une signification simple : en fluide incompressible, dans une couche limite turbulente établie, Δ est égal à l'épaisseur de déplacement δ_1. L'expérience donne Δ avec une précision plus grande que les différentes épaisseurs introduites usuellement, l'épaisseur de la couche limite, ou bien la distance δ à laquelle $v/V = 0,99$, ou même l'épaisseur δ_1 bien qu'obtenue par intégration.

La plaque se trouvait dans la chambre d'expériences d'une soufflerie sonique à parois réglables [2]. Nous avons pris soin que, le long du nez de la plaque, la vitesse croisse toujours à partir du bord d'attaque. L'expérience nous a montré qu'on peut prendre un nez ogival à profil symétrique formé par deux arcs de cubique $\eta = a\xi^3$: il suffit que le rapport de la hauteur de l'ogive à l'épaisseur de la plaque soit supérieur à 8.

La sonde d'exploration de la pression d'arrêt avait un orifice de $0,05 \times 1$ mm;

(*) Séance du 19 octobre 1953.

(1) G. Gontier, *La Recherche aéronautique*, n° 24, 1951, p. 3.

(2) A. Martinot-Lagarde et G. Gontier, *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 2288.

on faisait varier y grâce à une came logarithmique qui glissait le long de la plaque; on avait alors sur y une précision relative acceptable même pour y

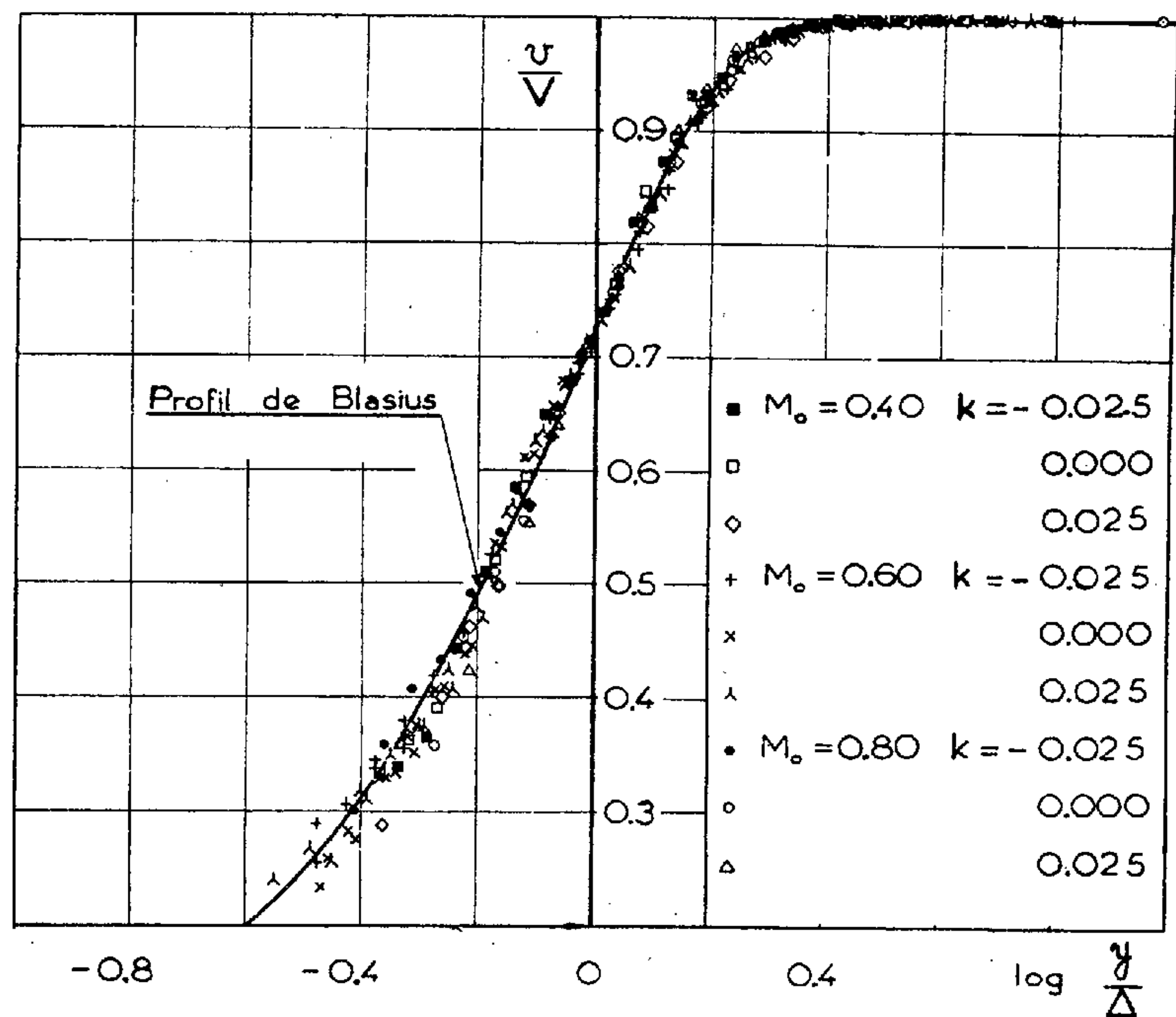


Fig. 1. — Couche limite laminaire. k est la valeur pour $x = 100$ mm du paramètre sans dimension $(x/M_0)(dM/dx)$.

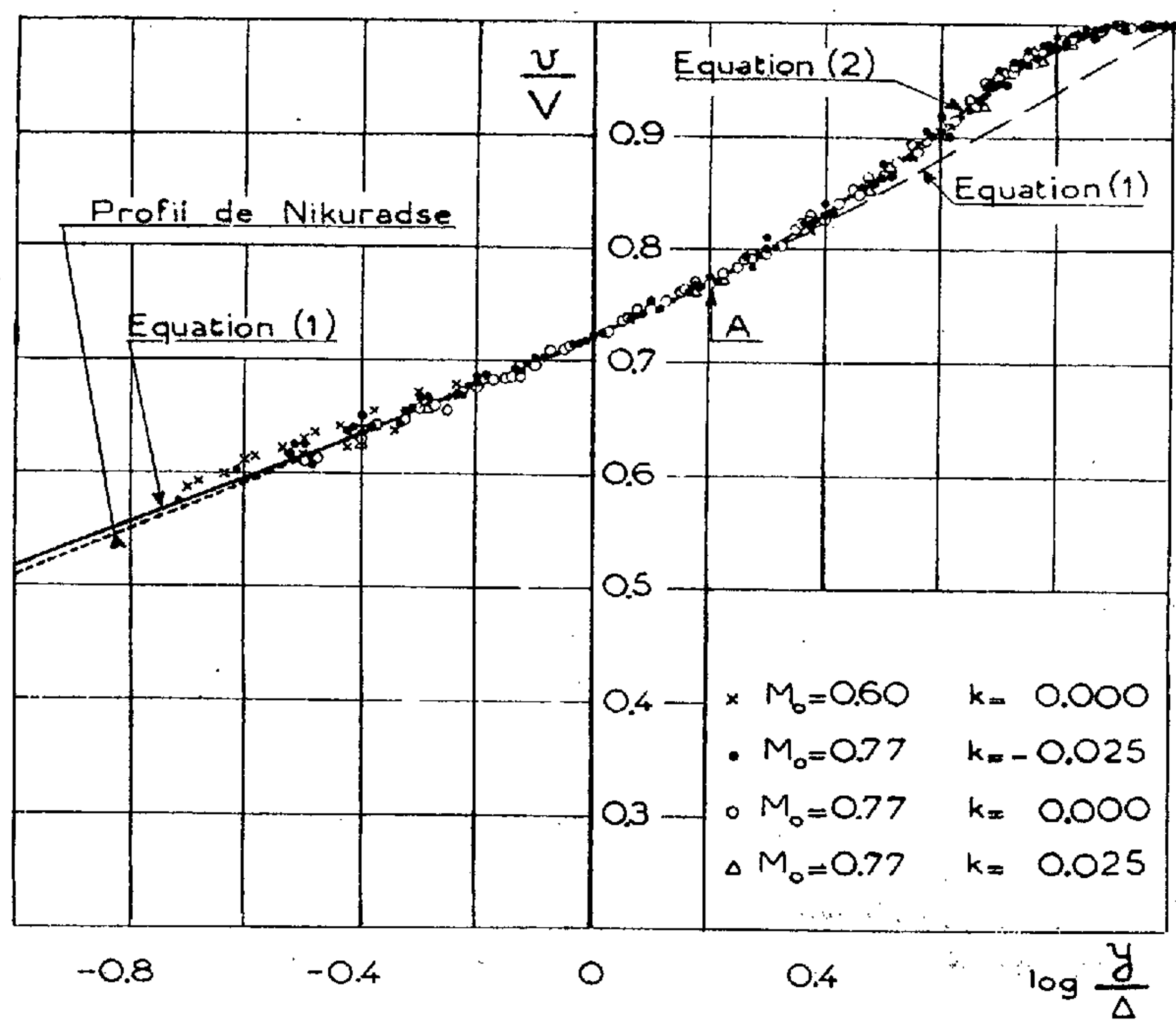


Fig. 2. — Couche limite turbulente. A est le point de raccordement des équations (1) et (2).

petit : $dy/y \leqq 0{,}01$ pour $y > 1$ mm, $dy/y \leqq 0{,}05$ pour $0{,}3 < y < 1$ mm. Le dispositif conduit directement à représenter v/V en fonction de $\log(y/\Delta)$.

En régime laminaire établi, le profil de vitesse (*fig.* 1) et la loi de variation de δ en fonction de x que nous avons observés sont d'accord avec les résultats de Blasius ([3]) en fluide incompressible.

Nous avons déclenché la transition plus en amont en produisant une agitation notable de l'écoulement hors de la couche limite. En régime turbulent établi, nous avons obtenu un profil unique (*fig.* 2), très voisin du profil dit « universel » de Nikuradse ([4]) en fluide incompressible, et bien représenté par les deux arcs suivants :

pour $y/\Delta \leqq 1{,}6$:

$$\frac{v}{V} = 0{,}722\left(\frac{y}{\Delta}\right)^{\frac{1}{7}}, \tag{1}$$

pour $1{,}6 \leqq y/\Delta \leqq 7{,}95$:

$$\frac{v}{V} = 1 - 0{,}00565\left(7{,}95 - \frac{y}{\Delta}\right)^2. \tag{2}$$

(1) est la distribution donnée initialement par Prandtl ([5]) pour la couche limite. (2) est du type de la distribution donnée par Bazin ([6]) pour les canaux à section rectangulaire; il y a même bon accord numérique entre nos résultats sur la couche limite et ceux de Bazin sur les canaux très larges.

MÉCANIQUE PHYSIQUE. — *Conditions de stabilité de l'arête rapportée dans les phénomènes de coupe des métaux.* Note de MM. **Paul Bastien** et **Michel Weisz**, présentée par M. Albert Portevin.

La formation de l'arête rapportée peut être attribuée à une fragilité relative de la zone de frottement provoquée par l'élévation locale de la température ([1]). Les auteurs se proposent d'étudier ici la stabilité de l'arête en fonction de la température de coupe θ_c.

1. *Étude micrographique de l'arête rapportée.* — Des micrographies longitudinales de l'ensemble arête-copeau ont été faites et un exemple significatif (*fig.* 1) illustre le mode de formation de l'arête par couches successives jusqu'à la forme d'équilibre. On remarque, de plus, que :

1° la séparation du copeau de l'arête se fait par cisaillement le long d'un

---

([3]) *Zeitschrift für Mathematik und Physik*, 56, 1908, p. 1-37.

([4]) *Z. W. B.-D. V. L.*, 1942, Traduction G. R. A. n° 644.

([5]) *Aerod. Vers. Anst. Göttingen*, III, 1927, p. 1.

([6]) *Mémoires prés. Acad. Sc.*, 19, 1865, p. 26, 228 et 233.

([1]) P. Bastien et M. Weisz, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 871.

plan HH′ plutôt que par glissement de frottement comme avec un outil ordinaire. Pour que l'arête de coupe soit stable, il faut que ce cisaillement puisse se produire;

2° des écoulements de copeau en amont de l'arête de coupe ont tendance à la décapiter, donnant lieu à un mauvais état de surface de la pièce.

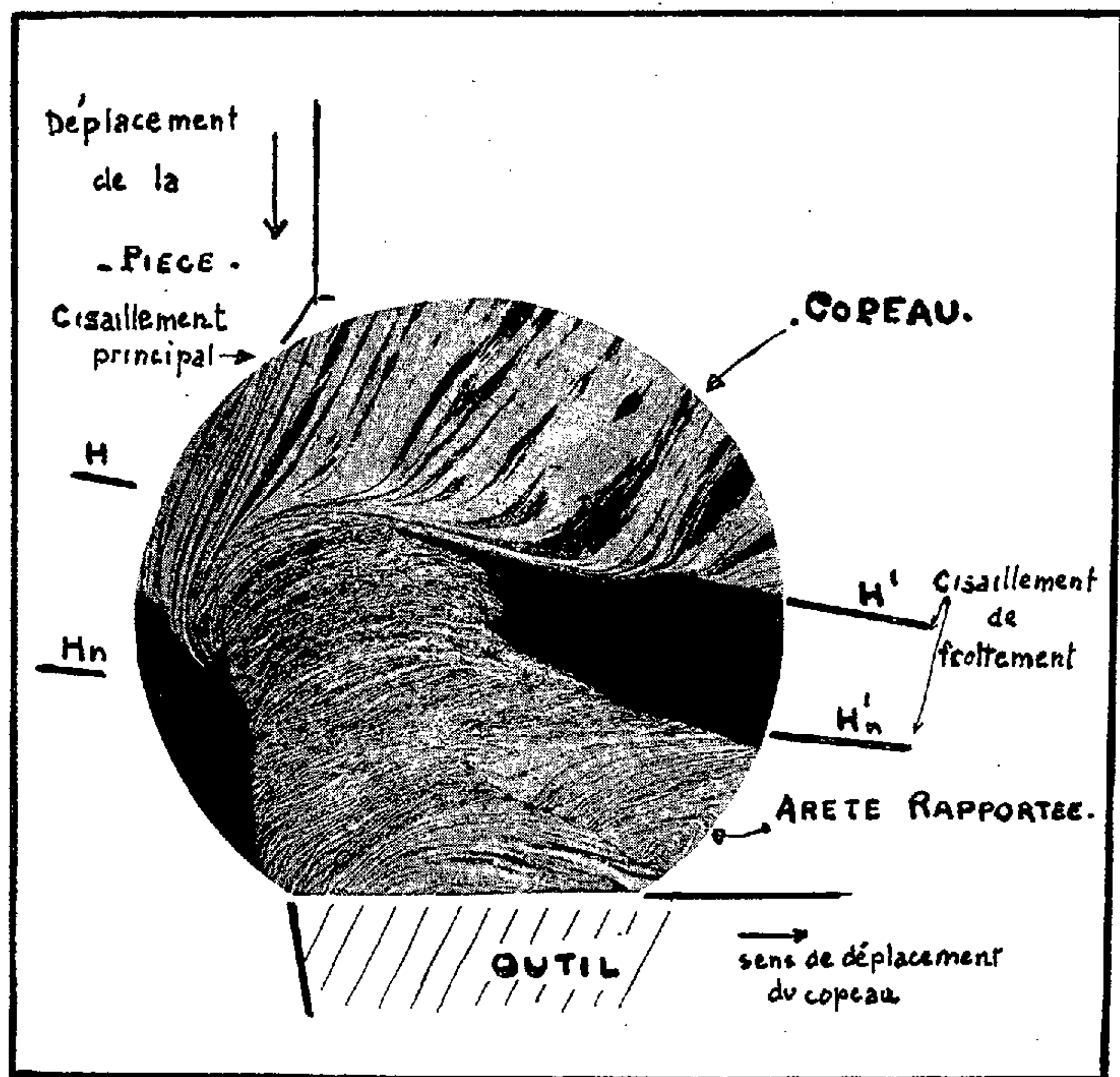


Fig. 1.

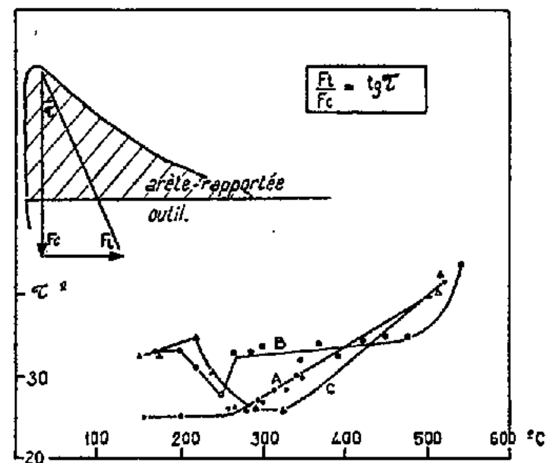


Fig. 2.

2. *Étude de la stabilité.* — Nous avons, compte tenu de ces remarques, étudié la stabilité à température θ croissante ($\Delta\theta > 0$) de l'arête en fonction des trois critères suivants :

1° Signe de $\Delta\Sigma\%/\Delta\theta$ ($\Sigma\%$, striction) : l'arête est stable si $\Delta\Sigma/\Delta\theta < 0$.

2° Signe de $\Delta\tau/\Delta\theta$ (τ caractérisant la direction de l'effort sur l'arête, *fig.* 2) : $\Delta\tau/\Delta\theta < 0$ est un facteur de stabilité. En effet, plus τ sera élevé, plus l'arête aura tendance à être décapitée par le copeau, ce qui augmentera la rugosité de celui-ci, donc le dégagement de chaleur et l'instabilité. Si l'on caractérise la rugosité par l'importance et la dureté des portions d'arête arrachées par le copeau, on constate qu'elle varie dans même le sens que τ.

3° Dureté de l'arête. On a examiné, en fonction de ces critères, les trois cas précédemment étudiés ([1]) ainsi que les courbes $\Sigma\%$ (θ) qui s'y rapportent. Le tableau indique les températures θ_m où $\Sigma\%$ (θ) est minimum, θ'_c de l'apparition et θ''_c de disparition de l'arête.

La figure 2 montre la variation $\tau(\theta)$.

	θ'_c (° C).	θ_m.	θ''_c.	V''.	n.
A	240	305	530	20	0,12
B	230	400	540	15	0,25
C	175	290	520	43	0,05

Cas A *et* B. — Pour $\theta'_c < \theta_c < \theta_m$, on a $\Delta\Sigma/\Delta\theta < 0$ et $\Delta\tau/\Delta\theta > 0$. Il y aura opposition entre les deux tendances et l'arête sera fragmentée et reformée périodiquement. Ceci se traduit expérimentalement par des efforts oscillants, un copeau rugueux et un mauvais état de surface de la pièce.

Cas C. — Pour $\theta'_c < \theta_c < \theta_m$, $\Delta\Sigma/\Delta\theta < 0$ et $\Delta\tau/\Delta\theta < 0$, l'arête est stable et les copeaux obtenus lisses. La légère remontée de $\Sigma(\theta)$ de $\theta = 200°$ à $\theta = 250°$, correspond à une zone de vitesses de coupe où l'on a corrélativement une légère remontée de l'effort de coupe et de τ.

Dans les trois cas, théorie et expérience sont en parfait accord.

Pour $\theta_m < \theta_c < \theta''_c$, l'instabilité augmente rapidement et le passage au type de copeau continu, caractérisé par une augmentation de l'effort de coupe et de déformation du copeau, peut se schématiser de la façon suivante.

La température de contact est trop grande, de l'ordre de 525° dans les trois cas (Σ % élevée) pour qu'il y ait rupture par cisaillement le long de HH'. Mais, du fait du gradient de température, elle se produit dans un plan $H_n H'_n$ (*fig.* 1) où les conditions favorables de fragilité (Σ % faible) sont réalisées. Ce plan devient la nouvelle face d'attaque, sa température croît et ainsi de proche en proche jusqu'à disparition complète de l'arête.

Les variations de dureté de l'arête vont dans le sens du critère 2 dans les cas A et C. Dans le cas B, au contraire, dans l'intervalle de température où $\Delta\tau/\Delta\theta$ est positif, la croissance de la dureté doit jouer un rôle modérateur de l'instabilité due à ce dernier facteur et prolonger le domaine de vitesse où se produit l'arête.

ASTRONOMIE. — *Nouvelle méthode pour la détermination des orbites paraboliques*. Note (*) de M. **Benjamin de Jekhowsky**, présentée par M. Ernest Esclangon.

Il est supposé qu'on dispose de trois observations rapprochées de l'astre aux époques t'_1, t', t'_2. L'emploi d'une des observations extrêmes nous sert exclusivement pour obtenir son mouvement que nous déterminons par les procédés habituels et non pas comme l'indique H. Andoyer [1] en suivant l'idée de

(*) Séance du 19 octobre 1953.

[1] *Cours de Mécanique Céleste*, **1**, p. 177-179, 1923, Gauthiers-Villars. Emploi des observations photographiques pour le calcul d'une orbite keplerienne ou circulaire.

M. Luc Picart ([2]) qui utilise les mesures micrométriques des trainées obtenues sur le cliché photographique de l'astre ([3]).

Les données du problème sont alors les ascensions droites et les déclinaisons de l'astre aux époques t'_1, t' $(t' > t'_1)$, soit α, α_1, δ, δ_1 et les dérivées premières α'_1 δ' à l'époque t'.

Conformément à la méthode Lagrange-Andoyer et avec les notations usuelles pour résoudre le problème on a les douze équations suivantes :

$$(1)\quad \begin{cases} m = l\rho - \mathrm{L}, \quad m_1 = l_1\rho_1 - \mathrm{L}_1 = f_1 m + g_1 m', \quad m' = l'\rho + l\rho' - \mathrm{L}'; \\ (m = x, y, z, \; l = \lambda, \mu, \nu, \; \mathrm{L} = \mathrm{X}, \mathrm{Y}, \mathrm{Z}) \end{cases}$$

ou

$$(2)\quad f_1 = 1 - \frac{\tau_1^2}{2r^3}, \qquad g_1 = \tau_1 - \frac{\tau_1^3}{6r^3};$$

et les intervalles de temps sont

$$\tau_1 = k(t'_1 - t'), \qquad \tau = k(t'_2 - t'_1), \qquad \tau_2 = k(t'_2 - t'):$$

quantités nécessaires pour le calcul des dérivées α', δ'.

Les cosinus directeurs de la direction observée, étant

$$\lambda_i = \cos\delta_i \cos\alpha_i, \qquad \mu_i = \cos\delta_i \sin\alpha_i, \qquad \nu_i = \sin\delta_i, \qquad (i = 1, 0)$$

on a les dérivés λ', μ', ν' par les formules bien connues en fonction de α', δ' prises par rapport à la variable τ, l'unité de temps étant le jour moyen. Quant aux dérivées X', Y', Z' des coordonnées du Soleil, leur calcul n'est pas nécessaire.

En éliminant x, y, z; x_1, y_1, z_1; x', y', z', les équations (1) prennent la forme

$$(3)\quad \begin{cases} \rho(lf'_1 + l'g_1) + lg_1\rho' - l_1\rho_1 - f'_1\mathrm{L} - g_1\mathrm{L}' + \mathrm{L}_1 = \mathrm{M}. \\ (l = \lambda, \mu, \nu, \; \mathrm{L} = \mathrm{X}, \mathrm{Y}, \mathrm{Z}, \; \mathrm{M} = \mathrm{U}, \mathrm{V}, \mathrm{W}) \end{cases}$$

Résolvant ces trois équations aux inconnues ρ, ρ_1, ρ' par les combinaisons

$$\mathrm{U}\mathcal{B} = \mathrm{V}, \qquad \mathrm{U}\mathcal{C} = \mathrm{W}, \qquad \text{avec} \quad \mathcal{B} = \operatorname{tg}\mathrm{A}_0 \quad \text{et} \quad \mathcal{C} = \mathcal{B}\operatorname{tg}\varepsilon,$$

A_0 étant l'ascension droite du Soleil à l'époque t' et ε, étant l'obliquité de l'écliptique au commencement de l'année d'observation, posons

$$(4)\quad \begin{cases} \alpha = \lambda'\mathcal{B} - \mu', \quad \beta = \lambda\mathcal{B} - \mu, \quad \gamma = -(\lambda_1\mathcal{B} - \mu_1); \\ \alpha_1 = \lambda'\mathcal{C} - \nu', \quad \beta_1 = \lambda\mathcal{C} - \nu, \quad \gamma_1 = -(\lambda_1\mathcal{C} - \nu_1). \end{cases}$$

On trouve

$$(5)\quad \rho_1 = j\rho, \qquad \text{avec} \quad j = -g_1 h \quad \text{et} \quad h = \frac{\alpha\beta_1 - \alpha_1\beta}{\gamma\beta_1 - \gamma_1\beta};$$

([2]) *Bull. Astr.*, 32, 1915, p. 292.

([3]) J. F. Cox, *Recherches sur les petites planètes*, Bruxelles, M. Hayez, Imp. de l'Académie Royale de Belgique, 1932.

Portons la valeur de ρ_1 trouvée dans la seconde série des équations (1).

Faisant

$$\xi = \frac{\lambda_1 j - \lambda f_1}{g_1}, \qquad \xi_1 = -\frac{X_1 - f_1 X}{g_1},$$

et déterminant de même η, η_1, ζ, ζ_1 il vient

$$x' = \rho\xi + \xi_1, \qquad y' = \rho\eta + \eta_1, \qquad z' = \rho\zeta + \zeta_1.$$

De sorte qu'en posant encore

$$G = \xi^2 + \eta^2 + \zeta^2, \qquad H = 2(\xi\xi_1 + \eta\eta_1 + \zeta\zeta_1), \qquad K = \xi_1^2 + \eta_1^2 + \zeta_1^2,$$

et en joignant les deux relations qui résultent de la première série (1), savoir :

$$S = -(\lambda X + \mu Y + \nu Z), \qquad R^2 = X^2 + Y^2 + Z^2.$$

le système d'équations qui donne la distance géocentrique ρ et la distance héliocentrique r de l'astre à l'époque t' devient

$$(6) \qquad \begin{cases} G\rho^2 + H\rho + K = 2r^{-1}, \\ \rho^2 + 2S\rho + R^2 = r^2. \end{cases}$$

Connaissant ρ et r la suite en résulte et l'identité des résultats obtenus pour x_1, y_1, z_1 par les deux genres d'équations (1) justifie ainsi l'hypothèse d'une orbite parabolique.

Pour commencer on prendra dans (2) $r = 1$. Connaissant la valeur de r, on obtient immédiatement une valeur plus précise de g_1 et, si l'on juge nécessaire comme on le voit d'après (5), aussi celles de j et ρ.

Appliquée à plusieurs exemples la méthode ci-dessus nous a donné d'excellents résultats.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur les photons annihilés et les interactions électromagnétiques.* Note de M. **Serge Slansky**, présentée par M. Louis de Broglie.

Étude de certaines propriétés de la grandeur n_0 intervenant en Mécanique ondulatoire du photon pour représenter le nombre de photons annihilés, d'où il semble résulter que l'expression habituelle de l'interaction photon-électron est une approximation valable dans le cas limite où n_0 est infini.

Dans une précédente Note [1] nous avons exposé quelques considérations sur l'état d'annihilation du photon et ses relations avec le terme d'interaction dans l'équation d'onde du photon en présence de matière électrisée. Nous examinerons ici quelques propriétés de la grandeur n_0 dite « nombre de photons annihilés ».

---

[1] *Comptes rendus*, **236**, 1953, p. 1860.

Considérons un champ de photons représenté par une fonction d'onde de la forme

$$\Psi = c_0\Psi^0 + c_k\Psi^k, \tag{1}$$

où Ψ^0 est la « fonction d'annihilation » du photon [2] et les Ψ^k des fonctions correspondant à des états non annihilés. En présence de matière électrisée, définie par les densités de charge ρ et de courant $\vec{j}$, on peut, sous certaines hypothèses, écrire pour Ψ une équation de la forme

$$\frac{hc}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial t}\frac{\mathcal{A}_4+\mathcal{B}_4}{2}\Psi = \left[\frac{hc}{2\pi i}\frac{\mathcal{A}_\mu\mathcal{B}_4+\mathcal{B}_\mu\mathcal{A}_4}{2}\frac{\partial}{\partial x_\mu}+\mu_0c^2\mathcal{A}_4\mathcal{B}_4\right]\Psi + \frac{K}{\sqrt{n_0}}\left[\frac{\mathcal{B}_4-\mathcal{A}_4}{2}\rho+\frac{\vec{j}}{c}\frac{\vec{\mathcal{B}}\mathcal{A}_4-\vec{\mathcal{A}}\mathcal{B}_4}{2}\right]\Psi, \tag{2}$$

n_0 représentant le nombre de photons annihilés, K étant une constante égale à $h/4\pi\sqrt{\mu_0}$

En multipliant à gauche par Ψ^0, on en déduit

$$4c_0\sqrt{n_0}\,\mu_0c^2 = \rho v + \vec{j}\,\frac{\vec{A}}{c}. \tag{3}$$

Si la masse μ_0 du photon n'est pas nulle, on peut en déduire que, c_0 étant de l'ordre de $\sqrt{n_0}$, la quantité n_0 doit être approximativement proportionnelle à $\left[\rho V + \vec{j}(\vec{A}/c)\right]$. Du fait que n_0 n'est pas une constante mais une fonction de point qui dépend de Ψ, il peut en résulter certaines difficultés pour l'application des méthodes habituelles de la mécanique ondulatoire au système photon + électron, car l'opérateur d'interaction n'est plus à proprement parler un opérateur linéaire.

Si l'on annule le terme en μ_0 dans l'équation d'onde, ou bien si, sans l'annuler complètement on le remplace par un opérateur qui prend la valeur μ_0 pour les états non annihilés et la valeur zéro pour l'état annihilé, la relation (3) est remplacée par

$$\frac{1}{n_0}\left(\rho V + \vec{j}\,\frac{\vec{A}}{c}\right) = 0 \tag{4}$$

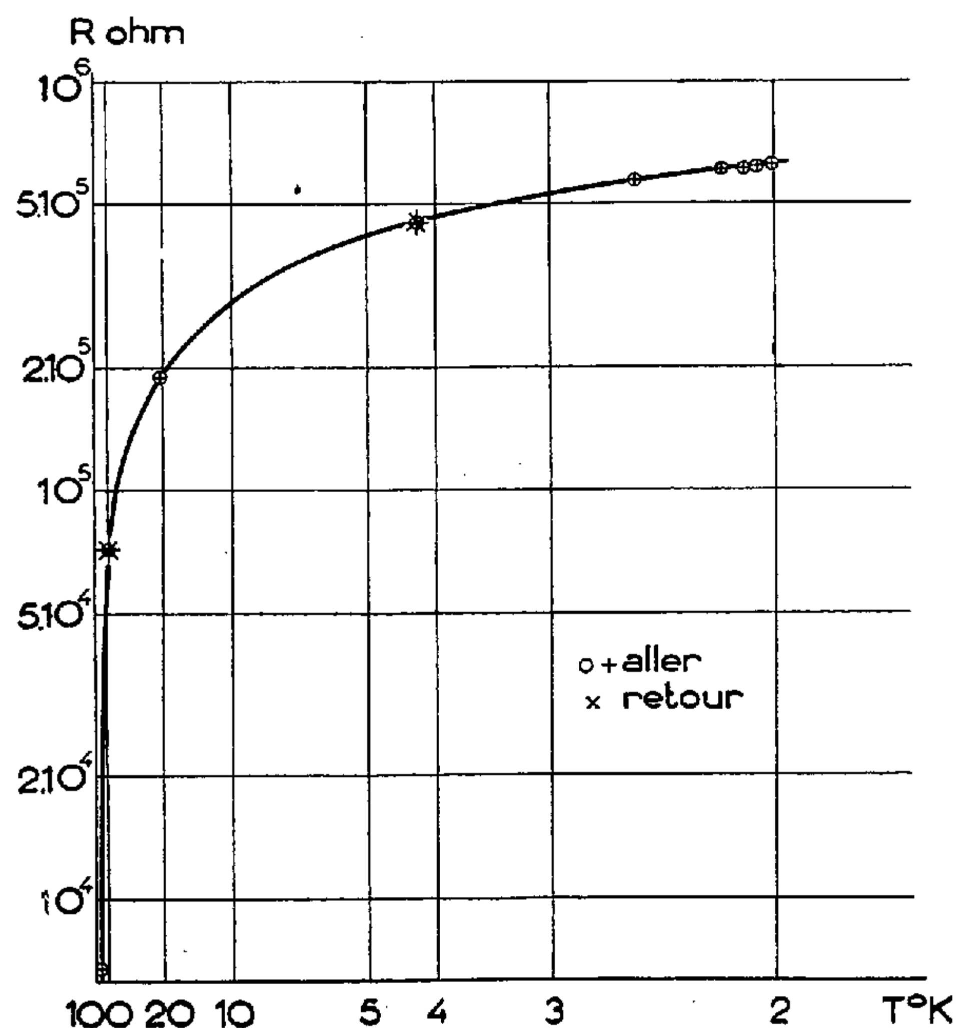
Une telle relation ne paraît physiquement acceptable que dans le cas limite où l'on fait tendre n_0 vers l'infini. On pourrait en conclure que probablement l'expression habituellement utilisée pour décrire l'interaction photon-électron est une expression approximative qui est valable dans la mesure où l'on peut admettre un nombre infini de photons annihilés, et que pour des phénomènes faisant intervenir de très petits domaines de l'espace-temps les lois classiques de l'électromagnétisme peuvent cesser d'être applicables.

---

(2) L. DE BROGLIE, *Mécanique ondulatoire du photon et théorie quantique des champs*, Paris, 1949.

THERMOMÉTRIE. — *Thermomètre à résistance en oxyde de zinc.* Note de MM. **Louis Weil**, **Jean Peretti** et **Albert Lacaze**, présentée par M. Louis Néel.

On utilise couramment comme thermomètres à résistances aux très basses températures des couches de graphite colloïdal ([1]) appliquées par exemple par peinture de diverses suspensions sur support isolant. Leurs défauts sont bien connus : sensibilité à l'atmosphère qui les entoure, manque de fidélité; une étude critique, particulièrement complète, en a été faite récemment par Geballe et al. ([2]). On peut y remédier par l'application de revêtements plastiques, mais on préfère en général employer des résistances en graphite aggloméré, de fabrication industrielle. Ces dernières ont malheureusement l'inconvénient d'une capacité calorifique notable : il en résulte toujours une inertie dans les mesures et, entre autres pour les déterminations de chaleur spécifique, des corrections gênantes; de plus le contact thermique reste aléatoire.



Nous avons recherché si d'autres semi-conducteurs ne permettaient pas d'obtenir, en couche mince, la même sensibilité que le graphite, sans en présenter les inconvénients. L'oxyde de zinc nous a donné des résultats

([1]) A. Lacaze et J. Peretti, *J. Phys. Rad.*, **14**, 1953, p. 350-351.

([2]) T. H. Geballe, D. N. Lyon, J. M. Whelan et W. F. Giauque, *Rev. Scient. Instr.*, **23**, 1952, p. 489.

particulièrement intéressants. Les couches ont été obtenues par pulvérisation sous vide de zinc métallique sur support céramique muni d'amenées de courant en argent. Un traitement dans l'air ou l'oxygène à 400-450° C donne l'oxyde désiré.

Sur la figure ci-contre, nous avons tracé la courbe d'étalonnage d'une de ces résistances dans le diagramme Log R — (1/T). On remarque à 4,26° K par exemple, la bonne reproductibilité des valeurs en températures croissantes et décroissantes. Ces mesures ont été faites en atmosphère d'hélium. La différence de lecture, lorsqu'on fait un vide moléculaire, est inférieure aux erreurs de mesure et correspond à environ 0,01°, même à des températures relativement élevées où les résistances au graphite colloïdal courantes donnent des écarts de quelques 0,1°.

La résistance utilisée est grande; en modifiant les conditions de dépôt nous avons obtenu des valeurs plus faibles, de l'ordre d'une centaine d'ohms à l'hélium liquide. Elles varient relativement moins avec la température et conviennent moins bien comme thermomètres.

La sensibilité du thermomètre décrit est comparable à celle des graphites colloïdaux connus ([3]) : à 2° K, leur résistance varie d'un peu plus de 10 % par degré.

PYROMÉTRIE. — *Un nouveau pyromètre à cellule photoélectrique.* Note de M. **André Peuteman**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Le pyromètre à cellule photoélectrique (*fig.* 1) est un pyromètre à déviation, pseudo-monochromatique dans le rouge. Cet appareil est essentiellement un brillancemètre comportant une lentille L ($f = 80$ mm), deux diaphragmes

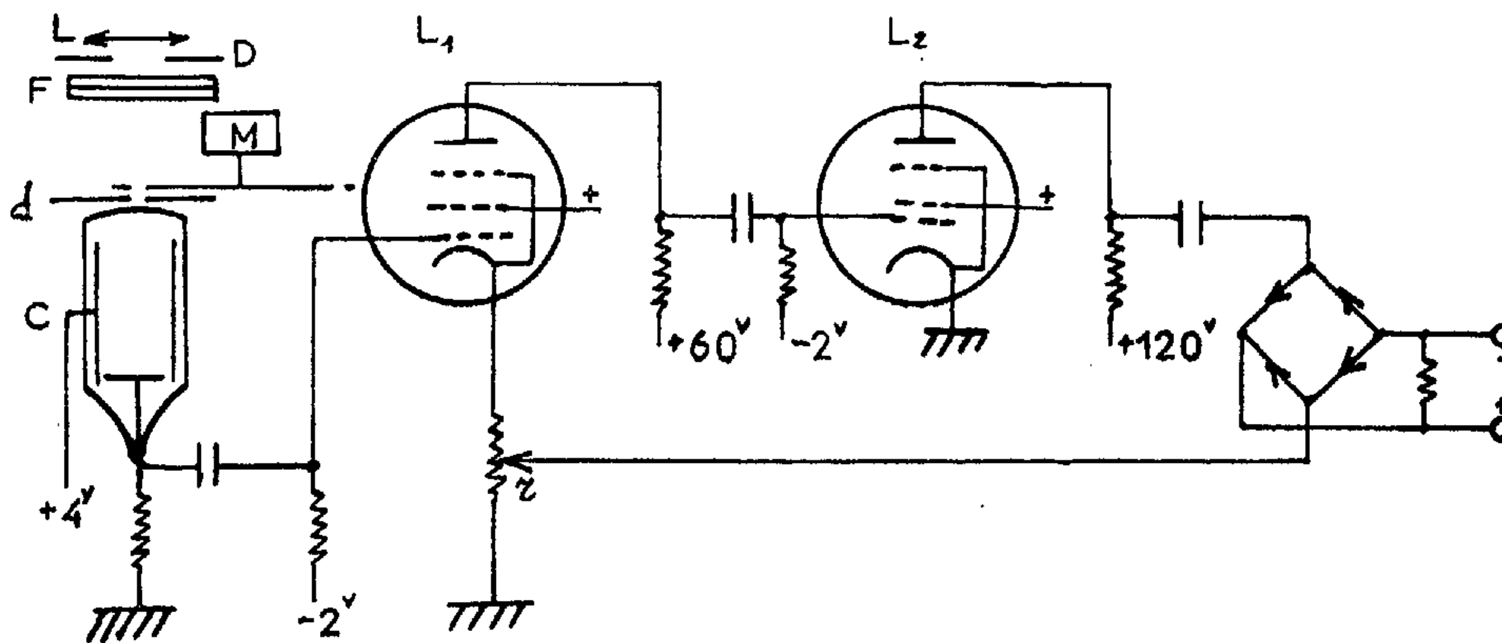


Fig. 1.

([3]) J. R. Clément, E. H. Quinell, M. C. Steele, R. A. Hein et R. L. Dolecek, *Rev. Scient. Instr.*, 24, 1953, p. 544.

fixes D et *d*, une cellule photoélectrique C et un dispositif amplificateur électronique. La mise au point de l'image de la source est faite sur le diaphragme *d*. La cathode de la cellule photoélectrique est de dimensions suffisantes pour intercepter tout le flux passant par le diaphragme *d*.

Le flux a pour expression :

$$\Phi = B\Omega s \ (^1),$$

B, brillance de la source, Ω angle solide sous lequel la partie utile du diaphragme D est vue d'un point du diaphragme *d*, et *s* surface utile de *d*. Le pyromètre est rendu pseudo-monochromatique par l'adjonction de deux filtres F (*fig.* 2) : un filtre interférentiel (courbe 1) coupant l'infra-rouge, un filtre rouge (courbe 2). La longueur d'onde effective, compte tenu de la courbe de sensibilité de la cellule (courbe 3), se situe vers 680 mμ dans une extrapolation de 1 000 à 1 600°C. Le filtre interférentiel, sensible à la température, doit être refroidi.

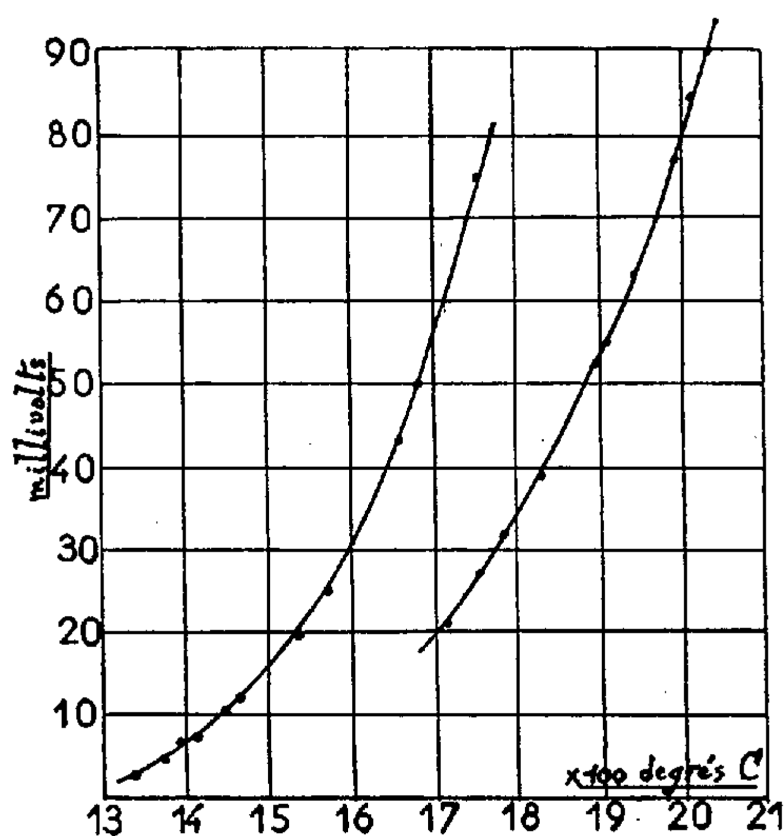


Fig. 3.

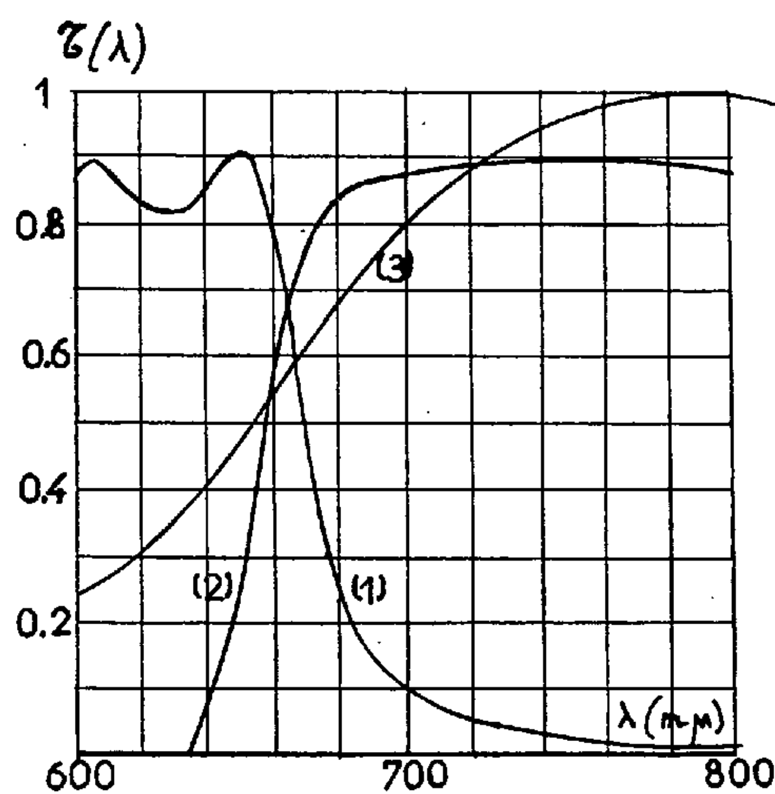


Fig. 2.

La cellule photoélectrique C est une cellule à vide d'un type spécial ([2]). La cathode est un disque sensibilisé au cæsium sur argent oxydé, l'anode est un cylindre métallique alimenté sous basse tension (4 V). Elle présente une très bonne fidélité.

Le flux lumineux est modulé à la fréquence d'environ 600 Hz par un disque percé de trous et entraîné par un petit moteur asynchrone M. L'amplificateur est du type alternatif à liaison par condensateurs, ce qui élimine tout risque de dérive du zéro, ainsi que l'influence du courant d'obscurité éventuel de la

---

([1]) G. Ribaud, *Traité de pyrométrie optique*.

([2]) L. Goderiaux, *Mesures*, mai 1950.

cellule. Il comporte deux tubes et il est fortement contre-réactionné. La contre-réaction est réalisée en renvoyant la composante alternative du courant de sortie I_s en opposition de phase à l'entrée de l'amplificateur.

La composante alternative de sortie est redressée par un pont de quatre cellules au sélénium.

Soit μ le coefficient d'amplification de L_2, ρ sa résistance interne, R_p sa résistance de charge, A_1 le gain de L_1, R la résistance équivalente de charge de la cellule, r la résistance de contre-réaction, Z la résistance instantanée dans le sens direct de deux redresseurs montés en série et I l'intensité du courant photoélectrique.

Le rapport I_s/I a pour expression :

$$\frac{I_s}{I} = \frac{\mu A_1 R}{\mu A_1 r + \frac{\rho}{R_p}(Z + r + R_p) + Z + r},$$

la résistance de sortie

$$\mu A_1 r + \frac{\rho}{R_p}(Z + r + R_p),$$

est pratiquement égale au terme $\mu A_1 r$; elle est très grande devant Z (rapport 1000). La valeur du courant de sortie ne dépend finalement que de la valeur des deux résistances R et r qui sont très stables, et non de la valeur de la résistance directe des redresseurs; il est essentiel toutefois que celle-ci reste faible devant la résistance inverse.

Les redresseurs au sélénium répondent bien à cette condition, même pour une température ambiante élevée (60° C).

Les courbes d'étalonnage du pyromètre (*fig.* 3) se conservent dans le temps à $\pm$ 2°.

La sensibilité est, à 1600° C, de 1 mV pour 5°.

CAPILLARITÉ. — *Tensions superficielles de solutions d'agents de surface cationiques.* Note de MM. **Constantin Paparoditis** et **Jean Guastalla**, présentée par M. Jacques Duclaux.

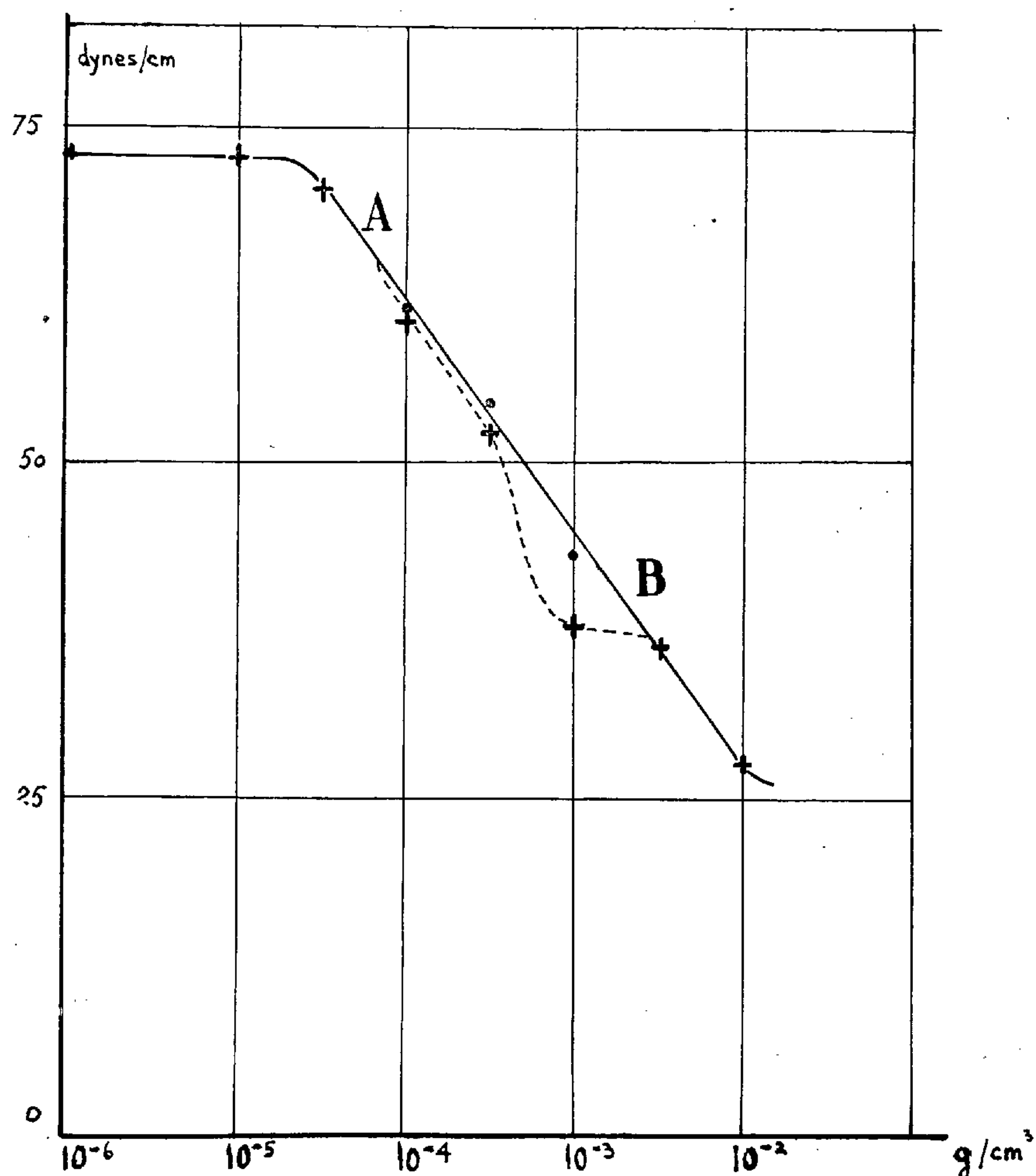
La méthode tensiométrique de la lame mouillable est souvent en défaut lors de l'étude des solutions d'agents de surface cationiques (la lame se démouille). On a utilisé, dans le domaine de non-validité, une méthode (indiquée par Matalon) où intervient la pente de la tangente à l'origine à la courbe de traction. Dans l'exemple donné, la courbe tensions-concentrations est dépourvue d'anomalies.

Certains agents cationiques [1] possèdent la propriété de démouiller un grand nombre de surfaces solides, le platine en particulier.

---

[1] Corps dont le cation porte une longue chaîne organique (ou plusieurs).

La détermination des tensions superficielles des solutions de ces corps est difficile : la propriété de démouillage met en défaut beaucoup de méthodes tensiométriques et en particulier celle où l'on mesure la force verticale qui s'exerce sur une lame, supposée mouillable, de platine dépoli. Si la lame est démouillée, on ne mesure plus la tension superficielle, mais une « tension d'adhésion », dont la valeur absolue est toujours inférieure à la tension superficielle.



Nous avons tenté d'améliorer la technique en utilisant des lames faites de solides plus difficiles à démouiller. Après divers essais (sur des métaux et des oxydes en particulier), les meilleurs résultats ont été obtenus avec des lames de mica dépolies au papier de verre. Toutefois il subsiste un domaine de concentrations où la lame est imparfaitement mouillée, mais ce domaine est restreint, l'angle de raccordement est toujours assez aigu.

Dans le domaine où la méthode de la lame est en défaut, nous avons eu recours à une méthode dont l'idée revient à R. Matalon [2]. Cet auteur a mesuré la force qui s'exerce sur un étrier à fil horizontal qu'on fait émerger d'un liquide, et tracé la « courbe de traction » qui représente cette force en fonction de la hauteur du fil de l'étrier au-dessus du niveau horizontal du liquide. D'après Matalon, la pente P de la tangente à l'origine de la courbe de traction est donnée par $P = 2\sqrt{\gamma \rho g}$ par unité de longueur d'étrier (ρ = masse spécifique, γ = tension superficielle). On pourrait alors calculer γ à partir de P, pour les liquides de masse spécifique connue. Toutefois la formule ci-dessus ne tient pas compte des perturbations capillaires ayant pour siège les extrémités du fil.

Aussi avons-nous utilisé la méthode, non en appliquant la formule, mais en *étalonnant* en γ les pentes des tangentes à l'origine des courbes de traction obtenues à l'aide d'un *étrier donné*, par comparaison avec la méthode de la lame, sur des solutions non démouillantes (solutions aqueuses très diluées d'agents anioniques ou neutres, la masse spécifique pouvant être considérée comme égale à 1). L'étrier était *paraffiné*, ce qui permettait de tracer des éléments de courbe de traction de part et d'autre du zéro des forces, et d'améliorer le tracé de la tangente à l'origine.

La figure 1 représente, à titre d'exemple, le résultat de mesures de tension superficielle faites sur des solutions de bromure de β-hydroxyéthyldiméthyldécyl ammonium [3]. La zone de concentrations AB correspond au démouillage de la lame de mica; les croix représentent les données brutes de la lame, mouillée ou non, *données assez reproductibles* mais dépourvues de signification, en ce qui concerne γ, dans l'intervalle AB. Les points représentent les tensions mesurées par la méthode de Matalon. Les anomalies apparentes étaient bien dues au mouillage imparfait de la lame et disparaissent.

ÉLECTROSTATIQUE. — *Propriétés diélectriques de l'hydrogène pur et application aux générateurs électrostatiques à transporteurs isolants.* Note de M. **Noël-J. Félici**, présentée par M. Louis Néel.

L'influence favorable d'une ambiance de gaz comprimé sur le fonctionnement des générateurs électrostatiques est connue depuis 1885 [1] et mise systématiquement à profit depuis près de 20 ans [2], [3], [4].

---

[2] *Thèse*, Lyon, 1948.

[3] Corps préparé par Mlle Tchoubar et étudié, en ce qui concerne d'autres propriétés, par Mlle E. Zissmann.

[1] W. Hempel, *Annalen d. Physik u. Chemie*, 25, 1885, p. 487.

[2] P. Jolivet, *Comptes rendus*, 202, 1936, p. 2051.

[3] Van de Graaf, *Phys. Rev.*, 55, 1939, p. 1160.

[4] Noël-J. Félici, *J. Phys. Rad.*, 8, 1947, p. 1.

En ce qui concerne le choix du gaz approprié, il était admis que les gaz électronégatifs, contenant de l'oxygène, du chlore ou du fluor, étaient les plus avantageux en raison de leur haute rigidité diélectrique. On utilisait l'air, CO_2, et aussi CCl_4, CCl_2F_2, SF_6, généralement en addition à l'air ou à l'azote.

Si les résultats obtenus avec ces gaz sont excellents au point de vue de la tension, puisque l'on atteint facilement plusieurs mégavolts il n'en est pas du tout de même en ce qui concerne la puissance et la durée du générateur électrostatique. Les gaz électronégatifs ont en effet les inconvénients suivants :

a. Formation de produits agressifs (O_3, Cl_2, NO_2, F_2) sous l'action d'effluves ou d'étincelles;

b. Grande masse spécifique, créant de fortes pertes d'énergie par ventilation qui limitent la vitesse, et, partant, la puissance;

c. Faible mobilité ionique, créant des chutes de tension considérables entre les peignes ioniseurs et les transporteurs;

d. Grande activité chimique des ions, qui causent la destruction rapide des courroies ou disques isolants employés pour transporter les charges.

Il en résulte que, malgré l'emploi de pressions élevées, allant jusqu'à 27 atm, les machines à courroie ne peuvent avoir que de faibles débits, correspondant à une densité de charge sur le transporteur de l'ordre de 8 U. E. S. Cet inconvénient est si marqué que Trump a tenté de charger la courroie par contact au lieu d'ionisation ([5]) sans obtenir jusqu'ici de résultats.

Cependant les recherches récentes du Laboratoire d'Électrostatique du C. N. R. S. ont montré que l'hydrogène pur permet d'éviter les inconvénients précédents.

Si l'hydrogène pur n'a pas été utilisé jusqu'ici, c'est parce que ses qualités diélectriques étaient, à tort, supposées insuffisantes. En effet, l'azote pur donne de mauvais résultats, les étincelles y atteignant des longueurs considérables pour des tensions modérées (20 cm pour 120 kV). L'addition d'une petite quantité d'oxygène, ou de chlore, libre ou combiné, améliore grandement les propriétés diélectriques de l'azote. Aussi explique-t-on les constatations précédentes par l'absence d'affinité de l'azote pour l'électron, qui permet aux avalanches d'ions de se développer facilement. L'hydrogène moléculaire n'ayant pas davantage d'affinité électronique, et sa rigidité diélectrique étant plus faible que celle de l'azote, on jugeait tout essai avec l'hydrogène parfaitement inutile.

Le raisonnement précédent pêche par une confusion qui a été critiquée

([5]) JOHN G. TRUMP, *Electrical Engineering*, 1951, p. 787.

par Loeb [6], mais est encore très répandue, entre les affinités atomiques et moléculaires pour l'électron. Le chlore moléculaire fixe l'électron parce que l'énergie de formation de l'ion Cl^- à partir de l'atome Cl et de e^- est supérieure à l'énergie requise pour dissocier Cl_2. Si l'hydrogène moléculaire ne fixe pas e^-, il n'en résulte pas que dans une décharge en formation, où les molécules sont dissociées, les électrons ne puissent être fixés par les atomes H. Précisément, l'affinité de H pour l'électron est positive et vaut 0,7 V, tandis que celle de N est pratiquement nulle, et celle des gaz nobles, négative. Expérimentalement, les ions H^- ont été bien observés, et leur abondance croît avec la pression, fait très remarquable [7], [8]. Dans un arc à grande intensité et pression élevée, le spectre de H^- peut même être plus intense que celui de H [9]. Au contraire, l'ion N^- n'a pas été observé jusqu'ici [8].

Du point de vue diélectrique, on trouve que le comportement de H_2 pur est bien différent de celui de N_2 pur. La rigidité diélectrique en champ uniforme croît régulièrement avec la pression et atteint 30 kV/mm à 20 atm, valeur inférieure à celle assurée par N_2 pur. Mais, la propagation des longues étincelles, qui rend l'emploi de N_2 pur difficile, est remarquablement réduite, de telle sorte que le même appareil, à la même pression, supporte souvent une tension bien supérieure dans H_2 pur. Il y a là un paradoxe apparent, qui souligne, si nécessaire, que le mécanisme de l'étincelle change avec sa longueur, le gaz qui a la plus grande rigidité à faible distance devenant inférieur à grande distance.

Les qualités extrêmement favorables de H_2 pur améliorent tellement les générateurs à transporteurs isolants que ceux-ci, moyennant certains perfectionnements constructifs, peuvent largement surpasser les générateurs à transporteurs conducteurs les plus perfectionnés [10]. On peut en effet obtenir simultanément une grande densité superficielle de charge (rigidité en champ uniforme relativement grande et faible chute de tension aux peignes) une tension de débit élevée (rigidité à grande distance importante) un courant intense (grande densité superficielle de charge et grande vitesse parce que faible masse spécifique), une longue durée (faible agressivité).

Numériquement on atteint des densités de charge de 60 U. E. S.; des tensions de 265 kV entre deux peignes distants de 11 cm, ou 80 U. E. S. de champ tangentiel, des vitesses linéaires de 45 m/s. La force utile

---

(6) LEONARD B. LOEB, *Fundamental Processes of Electrical Discharge in Gases*, p. 258.

(7) O. TÜXEN, *Z. Physik.*, 103, 1936, p. 463.

(8) W. LOCHTE-HOLTGREVEN, *High Power Arcs*, *Conference on Ionization Phenomena in Discharges*, Clarendon Lab., Oxford, 1953.

(10) NOËL-J. FÉLICI et ELIE GARTNER, *Rev. Gén. Électr.*, février-mars 1953.

appliquée à 1 cm² de transporteur isolant peut donc dépasser 4 000 dynes et la puissance 2 W/cm² de transporteur. Le rendement est limité par la dissipation d'énergie dans les effluves des peignes, mais grâce à la grande mobilité des ions, il dépasse quand même 90 %.

MAGNÉTISME. — *Sur le paramagnétisme anormal de l'acétate cuivrique monohydraté.* Note [*] de MM. **Gabriel Foëx**, **Triphon Karantassis** et **Nicolas Perakis**, transmise par M. Gaston Dupouy.

D'après une observation de Guha [1] l'ion Cu^{++} se comporte de manière anormale dans l'acétate $Cu(CH_3COO)_2H_2O$. Son paramagnétisme, au lieu d'obéir à la loi de Weiss, passe par un maximum vers 0° C, diminue rapidement avec la température, et marque une tendance à s'annuler.

Ce comportement rappelle celui d'un biradical libre étudié par E. Muller [2], la porphyrindine, dans lequel les spins des deux électrons non compensés tendent à se coupler de manière antiparallèle aux basses températures conformément à une théorie de Néel [3].

Comme suite à des travaux en cours sur le couplage des spins [4] et à d'autres sur les sels de cuivre [5] nous avons fait une étude cryomagnétique détaillée de l'acétate sur un produit très pur préparé par l'un de nous. Nos résultats et ceux de Guha, marqués G, sont reproduits sur le tableau ci-dessous et le graphique. χ_A représente le coefficient d'aimantation atomique (correction du diamagnétisme : -68.10^{-6}).

T°K.	χ_A.	T°K.	χ_A.	T°K.	χ_A.	T°K.	χ_A.
(G) 304,4...	858	253,0...	890	(G) 190,7...	809	(G) 108,1...	525
287,8...	879	(G) 252,3...	884	180.....	765	88.....	118
286,5...	887	(G) 219,9...	853	159.....	681	87.....	98
274,8...	897	217.....	845	(G) 144,3...	686	(G) 82,8...	378
258,7...	893	208.....	839	130.....	479		
254,0...	897	203.....	813	128.....	459		

Maximum vers 265 °K, χ_A varie très peu entre 300 et 235°. Dans cette région nos résultats concordent avec ceux de Guha. Ensuite χ_A décroît très vite avec la température, plus vite, que ne l'indique la courbe de Guha comme si dans le cristal utilisé par cet auteur il y avait un faible résidu à paramagnétisme

---

(*) Séance du 19 octobre 1953.

(1) *Proc. Roy. Soc.*, 206, 1951, p. 353.

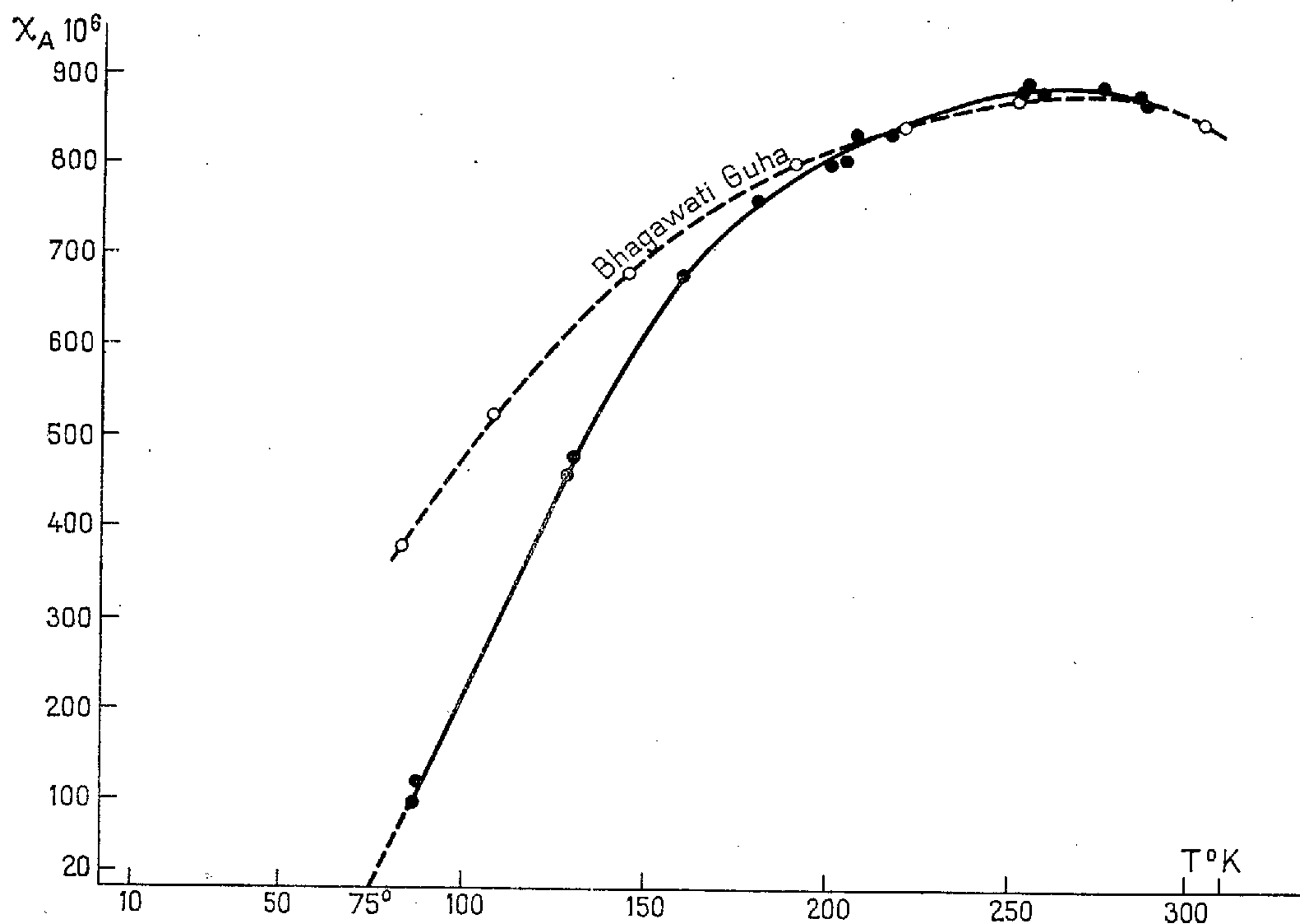
(2) *Ann. Chem.*, 521, 1935, p. 81.

(3) *Ann. Phys.*, 18, 1932, p. 5-105.

(4) G. Foëx, B. Tsaï et J. Wucher, *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 1432; B. Tsaï et J. Wucher, *J. Phys. Rad.*, 13, 1952, p. 485.

(5) N. Perakis et L. Capatos, *J. Phys. Rad.*, 10, 1939, p. 234.

normal. En fait nous avons observé qu'une trace d'impureté paramagnétique laissée dans le sel rend la décroissance de χ_A sensiblement moins rapide.



B. Bleaney et K. D. Bowers ([6]) ont montré que les résultats de Guha, ainsi que leurs propres observations sur la résonance magnétique de l'acétate de cuivre, s'expliqueraient par la présence dans le cristal de paires d'ions Cu^{++} couplées par des actions d'échange. Il y aurait formation d'un triplet avec les spins parallèles et d'un singlet avec les spins antiparallèles. Le premier état serait paramagnétique avec le spin $S = 1$, le second étant diamagnétique. A températures décroissantes les ions cuivre passeraient du premier au second état et le paramagnétisme diminuerait jusqu'à zéro.

Nos résultats qui permettent de prévoir le passage de χ_A par zéro vers 75 °K, sont entièrement en accord avec cette théorie de même qu'une théorie analogue du couplage, édifiée par Yvon ([7]) et ses collaborateurs, rend parfaitement compte des propriétés des molécules contenant trois ions magnétiques ([4]).

Une étude récente de la structure de l'acétate de cuivre a mis hors de doute l'existence prévue de paires d'ions Cu^{++} dans le cristal d'acétate ([8]).

([6]) *Proc. Roy. Soc.*, 214, 1952, p. 451. Autre travail sur la résonance magnétique : H. Abe et J. Shimada, *Phys. Rev.*, 90, 1953, p. 316.

([7]) A. Abragam, J. Horowitz et J. Yvon, *J. Phys. Rad.*, 13, 1952, p. 489.

([8]) I. N. Van Niekerk et F. R. L. Schoenig, *Acta Crystallogr.*, 6, 1953, p. 227.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Observations de résonances magnétiques à plusieurs quanta sur un jet d'atomes de sodium orientés optiquement.* Note de MM. **Jean Brossel**, **Bernard Cagnac** et **Alfred Kastler**, transmise par M. Jean Cabannes.

La méthode optique d'orientation des atomes a permis d'observer l'effet de désorientations produites par les résonances magnétiques entre niveaux Zeeman de l'atome Na. Outre les résonances normales observées lorsque l'intensité du champ de radiofréquence est faible, on voit apparaître des résonances d'ordre supérieur à plusieurs quanta lorsqu'on augmente l'intensité de radiofréquence.

L'orientation d'atomes de sodium d'un jet atomique, par illumination en lumière de résonance optique polarisée circulairement, a été observé récemment (1), (2), (3). Une transition de radiofréquence de fréquence ν entre deux sous-niveaux Zeeman de l'état fondamental de l'atome produit une désorientation partielle qui se traduit par une baisse du signal d'orientation.

Le but de la présente Note est de signaler que les transitions en question ont été effectivement observées (4). Il s'agit de transitions $(F, m_F) \rightarrow (F, m_F + 1)$ entre deux sous-niveaux Zeeman contigus issus du même niveau hyperfin F,

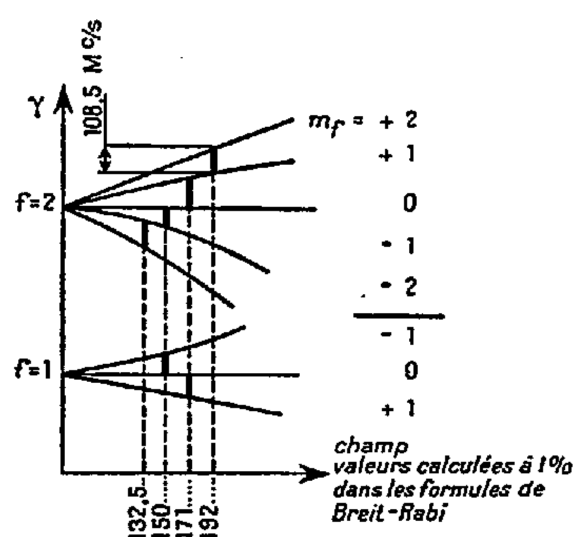


Fig. 1. — Structure hyperfine et structure Zeeman du niveau fondamental de l'atome de sodium.

transitions dites de « basse fréquence ». Dans un champ magnétique faible les deux niveaux hyperfins $F = 1$ et $F = 2$ de l'état fondamental $^2S_{1/2}$ de l'atome de sodium ont des facteurs de Landé $g_1 = -1/2$ et $g_2 = +1/2$, si bien que toutes les résonances possibles tombent à la même fréquence. Dans un champ de 100 gauss environ, l'effet Back-Goudsmit est appréciable et les résonances sont espacées d'une quinzaine de gauss conformément aux formules de Breit-Rabi.

---

(1) A. Kastler; *J. Phys. Rad.*, **11**, 1950, p. 255.

(2) J. Brossel, A. Kastler, et J. Winter, *J. Phys. Rad.*, **13**, 1952, p. 668; J. Winter, Diplôme d'études supérieures, Paris E. N. S. 1951-1952.

(3) W. B. Hawkins et R. H. Dicke; *Phys. Rev.*, **91**, 1953, p. 1008.

(4) B. Cagnac, Diplôme d'études supérieures, Paris E. N. S. 1952-1953.

Cependant deux des résonances de la configuration F = 2 coïncident avec les deux résonances de la configuration F = 1. Il reste en tout quatre résonances distinctes observables qui apparaissent effectivement. Nous avons opéré à fréquence fixe (108,5 MHz), et nous avons fait varier le champ magnétique directeur pour traverser les résonances qui se produisent à 132,5, 150, 171 et 192 gauss.

Lorsque l'intensité du champ de radiofréquence qui produit les transitions est augmentée, on constate un phénomène très remarquable. L'intensité des résonances augmente et en même temps, leur largeur croît jusqu'au moment où elles se recouvrent partiellement. On voit alors apparaître, au milieu des

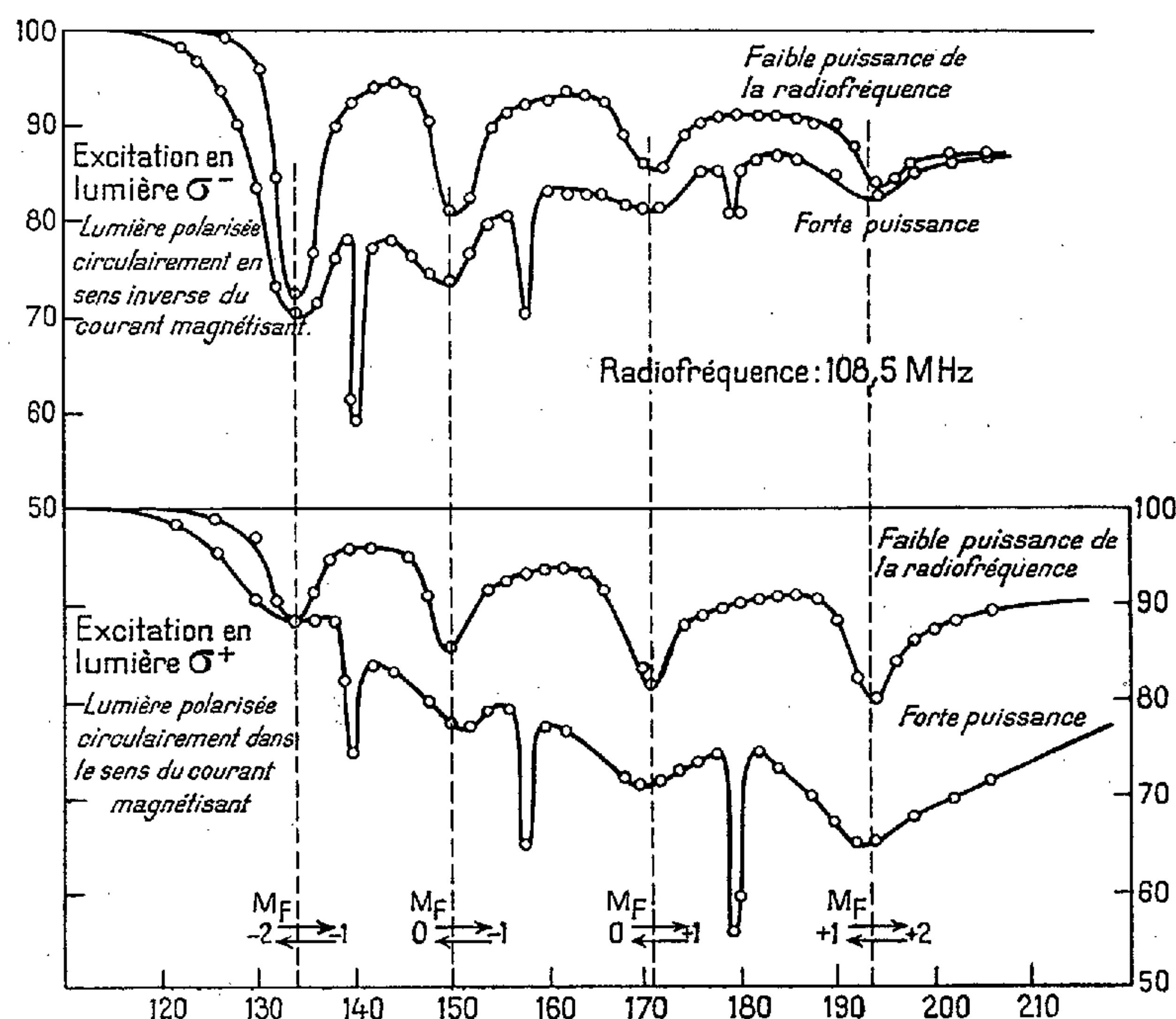


Fig. 2. — Courbes de résonance magnétique du niveau fondamental de l'atome de sodium. En *abscisse*, le champ magnétique directeur. En *ordonnée*, le signal de résonance $I_{\sigma}^{+} - I_{\sigma}^{-}$ (*voir* référence 2).

trois zones de recouvrement trois résonances nouvelles dont le caractère le plus frappant est l'extrême finesse. Ces résonances tombent aux points où le champ magnétique est tel que la distance entre deux niveaux m_F et $m_F + 2$ est 2ν, soit à 139,5, 158,5 et 179,5 gauss. Ces résonances résultent de la mise en intercommunication des deux niveaux m_F et $m_F + 2$ par l'intermédiaire du niveau $m_F + 1$. Elles mettent en jeu l'absorption de deux quanta de fréquence ν. Nous les désignerons conventionnellement sous le nom de « résonances doubles ».

Lorsque l'intensité du champ de radiofréquence est encore augmentée les résonances doubles s'élargissent à leur tour, et lorsqu'elles commencent à se recouvrir deux nouvelles résonances très fines (par rapport aux réso-

nances doubles) apparaissent. Elles correspondent aux valeurs du champ directeur pour lequel la distance $m_F \rightarrow m_F + 3$ est égale à 3ν, soit 146,5 et 168 gauss. Nous les appellerons « résonances triples ». Il est à présumer qu'en augmentant encore l'intensité de radio-fréquence on peut provoquer l'apparition de résonances d'ordre supérieur, correspondant à l'absorption simultanée d'un nombre de quanta de plus en plus élevé. L'équipement dont nous disposons ne nous a pas permis d'observer la seule résonance quadruple de l'état fondamental de Na. Un compte-rendu plus détaillé et l'interprétation quantique des résonances multiples paraîtront ultérieurement ([5]), ([6]).

CHIMIE PHYSIQUE. — *Recherches sur les hydrocarbures cancérogènes. Structure du benzo-3.4 pyrène et de deux composés apparentés à six noyaux benzéniques accolés.* Note (*) de M. **Bernard Pullman** et Mme **Jeanne Baudet**, transmise par M. Louis de Broglie.

Le développement récent de la théorie électronique de l'action des hydrocarbures cancérogènes ([1]) a nécessité le calcul (par la méthode des orbitales moléculaires) des niveaux énergétiques et des indices de liaison dans le benzo-3.4 pyrène (I), le dibenzo-3.4.8.9 pyrène (II) et l'anthanthrène (III). Ces deux derniers composés sont les premières molécules à six noyaux benzéniques pour lesquelles ces grandeurs sont calculées rigoureusement. La répartition des indices de liaison dans I, II et III est représentée sur la figure ci-contre ([2]). Leurs énergies de résonance sont, en unités β, respectivement : 8,222; 9,928; 9,253. Les valeurs des énergies et les expressions des orbitales moléculaires sont à la disposition de tous ceux qui peuvent avoir besoin de ces données.

La signification de ces résultats pour le problème particulier de l'activité cancérogène des hydrocarbures est étudiée séparément ([3]). Nous ne soulignons ici que quelques conclusions physicochimiques importantes auxquelles ils conduisent.

a. Badger et McKenzie ([4]) ont indiqué récemment la possibilité d'utiliser les potentiels d'oxydo-réduction d'*ortho*-quinones pour la prévision de la valeur approximative de l'indice de la liaison C—C correspondante

---

([5]) J. Brossel, B. Cagnac, et A. Kastler, *J. Phys. Rad.*, 15, 1954, janvier.

([6]) C. Besset, J. Horowitz, A. Messiah, et J. Winter, *J. Phys. Rad.*, 15, 1954, février.

(*) Séance du 19 octobre 1953.

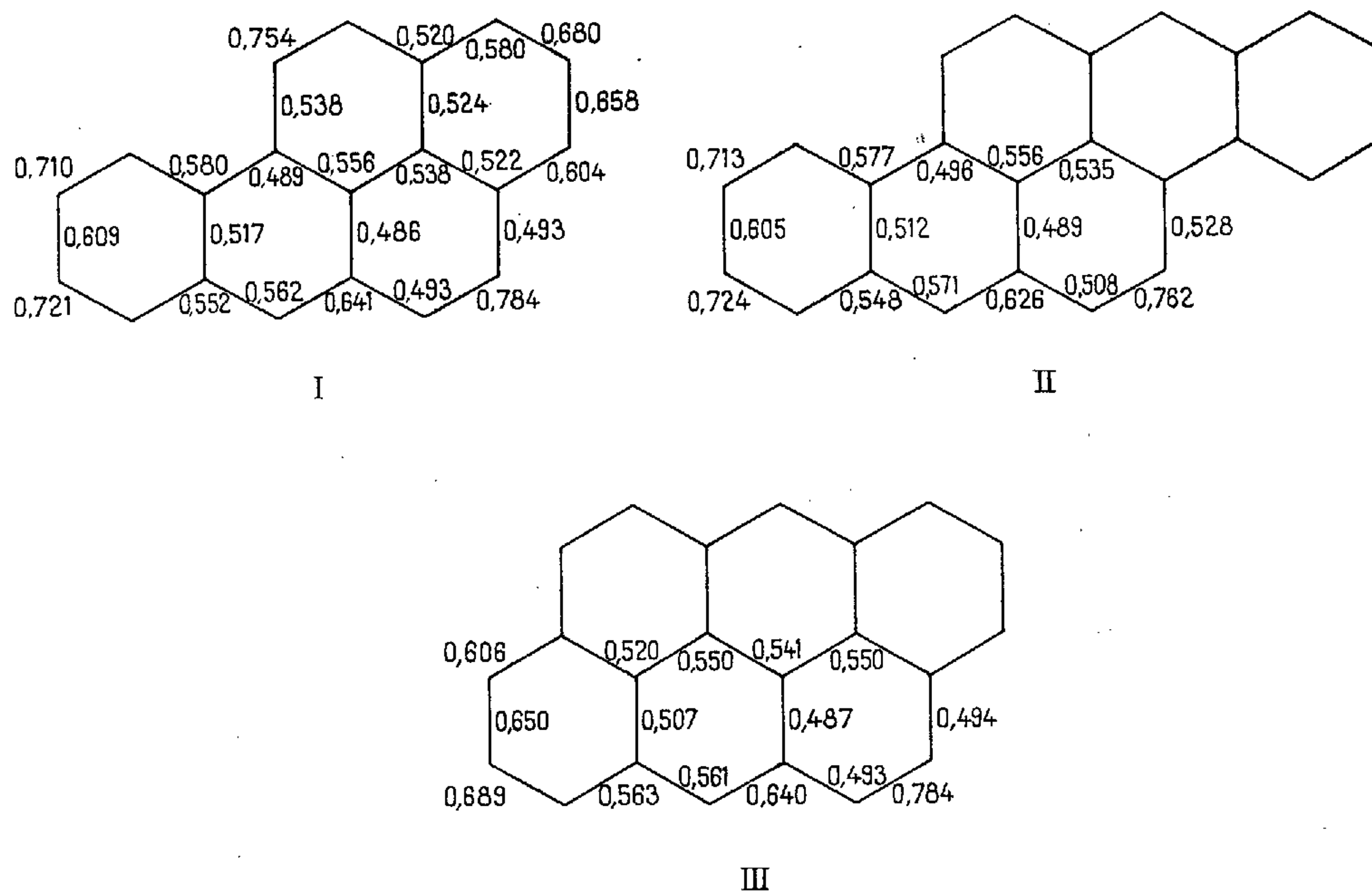
([1]) A. Pullman, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 2318 et 2508 ; 237, 1953, p. 173.

([2]) Pour l'établissement du diagramme moléculaire de I nous nous sommes servis des calculs antérieurs de E. Scrocco et P. Chiorboli, *Annali di Chimica*, 40, 1950, p. 1.

([3]) A. Pullman, *J. Chimie phys.* (sous presse).

([4]) *Nature*, 172, 1953, 458.

dans l'hydrocarbure dont dérive la quinone. Effectivement l'indice qu'ils ont pu ainsi prédire pour la liaison 6.7 (région K) de I (0,778) est en très bon accord avec l'indice que nous avons maintenant calculé rigoureusement (0,784). Néanmoins leur procédé ne doit être utilisé qu'avec beaucoup de précautions dans les études nécessitant la comparaison des valeurs des indices dans différents hydrocarbures : ainsi l'ordre décroissant des potentiels d'oxydo-réduction des *ortho*-quinones (les deux groupements C=O étant sur la région K) est par exemple pyrène > phénanthrène > benzo-3.4 pyrène > benzo-1.2 anthracène, alors que l'ordre croissant de l'indice de la liaison K dans les hydrocarbures correspondants est phénanthrène < pyrène < benzo-1.2 anthracène < benzo-3.4 pyrène.



I

II

III

b. La théorie courante admet (5) que la facilité avec laquelle une addition moléculaire a lieu sur une liaison donnée est d'autant plus grande que l'énergie de polarisation (de localisation) de cette liaison est plus faible. Or, bien que l'énergie de polarisation de la liaison 6.7 (région K) du benzo-3.4 pyrène soit pratiquement la même (1,032 β) que celle de la liaison 3.4 (région K) du benzo-1.2 anthracène (1,031 β), le premier de ces corps réagit beaucoup plus facilement avec le tétraoxyde d'osmium que le second (6). L'accord entre la théorie et l'expérience peut être rétabli

(5) *Voir* par exemple R. D. Brown, *Quater. Rev.*, 6, 1952, p. 63 ; *J. Chem. Soc.*, 1950, p. 3249.

(6) G. M. Badger, *J. Chem. Soc.*, 1949, p. 456.

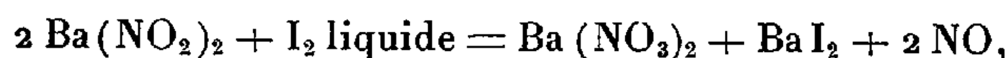
en admettant que la réactivité vis-à-vis des additions moléculaires sur une liaison est régie non pas par la seule énergie de polarisation de cette liaison mais par une combinaison de cette grandeur avec l'énergie de polarisation des carbones situés aux extrémités de la liaison ([7]).

c. La théorie prévoit que le centre réactif du benzo-3.4 pyrène doit se trouver sur le carbone 5, ce qui est en parfait accord avec l'expérience. Il est aussi particulièrement intéressant de souligner que les deux carbones qui forment la région K de cette molécule (6 et 7) ont la même valence libre. Ce résultat est en effet à rapprocher de la théorie de Badger ([8]) sur le mécanisme de l'élimination de l'eau dans les dihydrodiols aromatiques : selon cet auteur, la position du OH dans le produit d'élimination est fonction de la valence libre de cette position dans l'hydrocarbure correspondant, proposition confirmée dans tous les cas étudiés dans lesquels on obtenait un produit d'élimination unique. Or le dihydroxy-6.7 dihydro-6.7 benzo-3.4 pyrène est le seul composé connu à fournir indistinctement les deux dérivés possibles (l'hydroxy-6 ou l'hydroxy-7 benzo-3.4 pyrène. Les résultats de nos calculs expliquent ce phénomène et apportent ainsi une nouvelle confirmation de la théorie de Badger.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Action de l'iode sur le nitrite de baryum.* Note (*) de M. **André Péneloux**, présentée par M. Frédéric Joliot.

L'action de l'iode sur le nitrite de potassium fondu a été étudiée par M. Dodé ([1]) qui a mis en évidence l'influence de la miscibilité du nitrite et du nitrate de potassium sur les pressions d'équilibre de nitrosyle. Afin de compléter l'étude de l'action de l'iode sur les nitrites alcalins et alcalinoterreux, nous avons d'abord considéré les sels de sodium, mais il nous a été impossible de trouver des conditions expérimentales telles que l'iode agisse avec une vitesse notable sur le nitrite de sodium sans que ce dernier corps ne se décompose avec production d'azote. Avec les sels de baryum au contraire, l'étude a été possible et nous avons mesuré des pressions d'équilibre de nitrosyle en faisant agir en tubes scellés de l'iode liquide sur du nitrite de baryum à 225° C ; à cette température, les mélanges de nitrite et de nitrate de baryum sont solides et le nitrite de baryum ne se décompose pratiquement pas.

Nous avons donc effectué la réaction



$$2\,Ba(NO_2)_2 + I_2\ \text{liquide} = Ba(NO_3)_2 + BaI_2 + 2\,NO,$$

([7]) Pour des précisions *voir* ([3]).

([8]) *J. Chem. Soc.*, 1949, p. 2497.

(*) Séance du 12 octobre 1953.

([1]) *Ann. Chim.*, 9, 1938, p. 117-138.

dont la constante d'équilibre est

$$K = P_{NO}^2 \frac{a_2}{a_1^2},$$

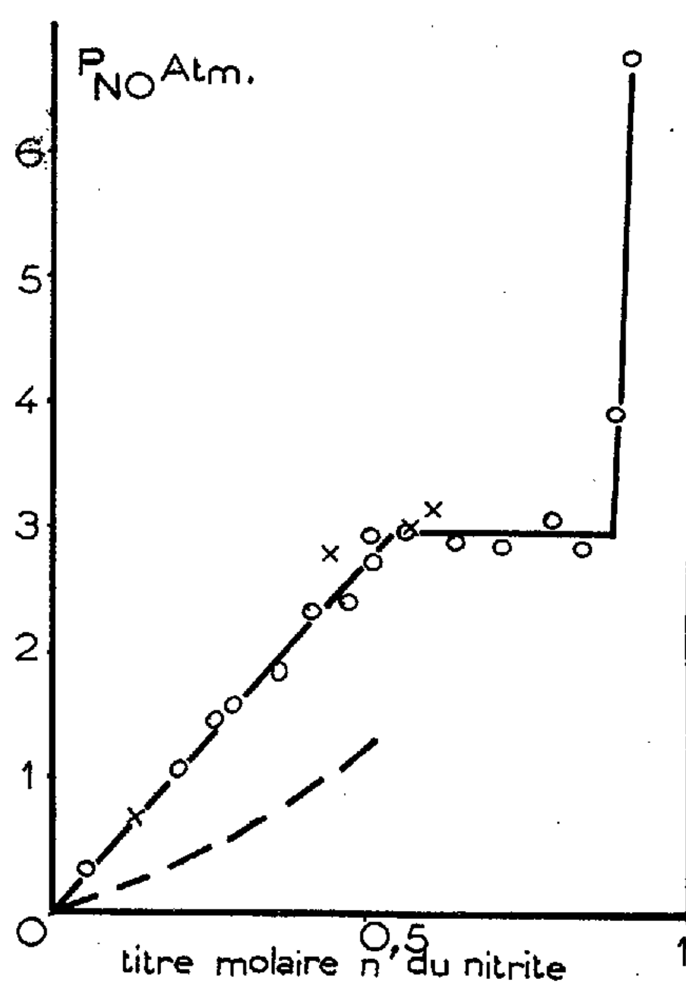
a_1 et a_2 étant les activités respectives du nitrite et du nitrate.

La chaleur de réaction standard de la réaction est — 35,4 K*c*. Comme on ignore la valeur de l'entropie standard du nitrite de baryum, on est forcé de se servir de l'équation approchée de Nernst pour avoir l'ordre de grandeur de la constante d'équilibre. En exprimant les pressions en atmosphères et en prenant 3,5 comme constante chimique conventionnelle du nitrosyle, cette équation s'écrit :

$$\log K = -\frac{35\,400}{4,57\,T} + 3,5 \log T + 7.$$

A 225° C : K = 4.

Le nitrite de baryum que nous avons employé a été préparé par l'intermédiaire du nitrite d'argent; l'iodure de baryum a été préparé par action d'un excès d'acide iodhydrique sur la baryte puis séché à 500° C dans un courant d'acide iodhydrique.



Dans des tubes scellés sous vide, divers mélanges intimes de nitrite, nitrate et iodure de baryum sont chauffés en présence d'un gros excès d'iode pendant 15 jours à 225° C. Les gaz contenus dans les tubes sont recueillis à l'aide d'une trompe à chute de mercure; ils se composent de nitrosyle contenant une très légère trace d'azote (moins de 1 %). Du volume de gaz ainsi obtenu on peut déduire la pression qui régnait dans les tubes. On effectue alors une autre série d'expériences ne différant des premières que par le point suivant : chaque tube

contient, au début du chauffage, une pression de nitrosyle supérieure à celle que contenait le tube correspondant à la fin de la série d'expériences précédentes. Nous avons répété ces opérations jusqu'à avoir la certitude de mesurer des pressions d'équilibre. Il faut plus d'un mois et demi de réaction pour approcher ces pressions.

Nos résultats sont portés sur la figure ci-dessus. Les croix indiquent des pressions atteintes par valeurs supérieures. Les pressions d'équilibre de nitrosyle dépendent de la composition du mélange nitrite-nitrate de baryum; ces deux constituants sont donc miscibles à l'état solide. La pression d'équilibre reste cependant constante lorsque le titre molaire du nitrite passe de 0,55 à 0,90, ce qui indique que dans cette région nitrite et nitrate existent dans deux phases solides différentes. Il semble donc que nitrite et nitrate de baryum forment deux séries distinctes de cristaux mixtes. La mesure des pressions d'équilibre de nitrosyle n'est malheureusement ni suffisamment précise ni suffisamment commode pour pouvoir constituer une méthode d'établissement du diagramme nitrite-nitrate de baryum.

La courbe tracée en trait discontinu représente les variations de :

$$P_{NO} = 2\frac{n}{(1-n)^{1/2}},$$

pression d'équilibre de nitrosyle calculée par l'équation de Nernst en supposant la solution nitrite-nitrate idéale et la miscibilité totale. L'accord avec les nombres expérimentaux est tout à fait convenable.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude cinétique de l'action de l'ammoniaque sur l'acétate d'éthyle.* Note de M. **Robert Sauterey**, présentée par M. Paul Pascal.

L'étude de l'action de l'ammoniaque sur l'acétate d'éthyle, en solution aqueuse, montre que cette réaction ne peut être considérée comme bimoléculaire. La constante de vitesse varie au cours de la réaction et dépend de la concentration des réactifs. Cette réaction est moins rapide en solution hydro-alcoolique qu'en solution dans l'eau pure, mais plus rapide en solution hydro-glycérique.

De nombreux travaux (1) portent sur l'action de l'ammoniac sur les esters. La plupart des auteurs ont étudié les vitesses relatives de ces réactions suivant la structure de l'acide ou de l'alcool de l'ester. Toutefois Betts et Hamett (2) ont étudié la cinétique de la réaction ammoniac-phénylacétate de méthyle en solution dans le méthanol. Ils ont rapproché cette réaction lente des réactions d'hydrolyse et attribué un rôle essentiel à l'ion hypothétique NH_2^-.

(1) *Voir* en particulier Meyer, *Monatsh.*, 27, 1906, p. 42; Chattaway, *J. Chem. Soc.*, 1936, p. 355; Day et Ingold, *Trans. Faraday Soc.*, 37, 1941, p. 681; Gorvin, *J. Chem. Soc.*, 1945, p. 732.

(2) *J. Amer. Chem. Soc.*, 59, 1937, p. 1568.

La présente Note donne les premiers résultats expérimentaux d'une étude cinétique d'ensemble de ces réactions, pour en établir le mécanisme et le rôle du solvant.

L'étude expérimentale est conduite de la façon classique : une quantité connue d'acétate d'éthyle est mise en solution en présence d'une quantité déterminée d'ammoniaque. L'évolution de la réaction est suivie par dosage de l'ammoniaque sur des prélèvements, par une solution titrée d'acide sulfurique, en présence de rouge de méthyle comme indicateur.

Les premières mesures ont été faites en solution aqueuse ou partiellement aqueuse. A la réaction étudiée se superposent deux réactions lentes, la réaction d'hydrolyse de l'ester, et celle d'hydratation de l'amide formée. Dans les conditions expérimentales cette dernière réaction est infiniment lente. Les deux réactions parasites conduisent au même corps, l'acétate d'ammonium.

Nous avons estimé la concentration de ce sel de la manière suivante dérivée de celle de French et Johnson (³) : un dosage par Kjeldhal en présence de magnésie permet de doser l'ammoniaque libre ou fixée sous forme de sel d'ammonium, l'amide n'est pas touchée. Par différence avec le premier dosage on détermine la quantité d'acétate.

Nous avons admis qu'en limitant la réaction dans le temps de façon que le pourcentage d'acétate ne dépasse pas 2 %, la réaction d'hydrolyse intervenait seule pour donner ce sel.

Les expériences ont été faites à la température de 18°; les variations possibles de concentration sont limitées par la solubilité de l'ester (environ 70 g par litre), et par la difficulté de faire des dosages précis d'ammoniaque en solution très diluée. Les résultats sont bien reproductibles.

La détermination des constantes de vitesse bimoléculaire a été faite en utilisant les formules habituelles. Les concentrations utilisées sont les suivantes :

a. $[\text{ester}] = [NH_3] = 1/4$ mol/l; *b*. $[\text{ester}] = [NH_3] = 1/2$ mol/l;
c. $[\text{ester}] = 2[NH_3] = 1/2$ mol/l; *d*. $[NH_3] = 2\,[\text{ester}] = 1/4$ mol/l.

Nous avons obtenu les résultats suivants :

Temps (h).	% d'amide.	$10^2.k_2$.	Temps (h).	% d'amide.	$10^2.k_2$.
(*a*) 0,5	3,3	27,2	(*b*) 0,5	3,4	14
1	6,5	27,6	1	6,5	13,8
2	8,4	18,2	2	8,6	9,4
17	28,5	9,4	16,5	29	5
41	45,3	8,1	40,5	46	4,4
(*c*) 0,5	7,2	31,2	(*d*) 0,5	8	66,2
1	9,6	20,1	1	10,1	42,3
3	12,8	13,8	2	16,6	37,7
24	40	5	3	21	33,1
70,5	65	0,9	24	47,5	12,4

(³) French, Johnson et Ratekin, *J. Amer. Chem. Soc.*, 58, 1936, p. 1346.

La réaction s'écarte donc considérablement d'une réaction bimoléculaire; la constante k_2 décroît au cours du temps, et dépend de la concentration des réactifs. Nous n'avons pas pu déterminer les ordres partiels par la méthode de la tangente à l'origine, méthode très peu précise dans le cas présent, mais nous retrouvons un résultat signalé par Betts et Hamett ([3]), la variation de concentration de l'ammoniaque joue un rôle plus important que celle de la concentration de l'ester.

Nous avons ensuite étudié la réaction en solution hydro-alcoolique ou hydroglycérique, les concentrations en ester et en ammoniaque restant égales à 0,25 mol/l, dans les conditions suivantes : (*e*) alcool = 25 % en volume, (*f*) alcool = 50 %, (*g*) glycérine = 10 % en volume, (*h*) glycérine = 50 %.

Temps (h).	% d'amide.	$10^2.k_2$.	Temps (h).	% d'amide.	$10^2.k_2$.
(*e*) 0,5	3,2	26,2	(*f*) 0,5	1,7	13,6
1	5,75	24,4	1	2,5	10
2	6,9	14,8	2	3	6,2
3	8,1	11,7	3	3,4	4,8
5	9,2	8	49	12,8	1,2
(*g*) 0,5	4	32,8	(*h*) 0,5	7,1	61,1
1	7,2	30,8	1	10	44,4
2	10,5	23,2	2	15	35,2
3	12	18	3	18	28

On constate que l'addition d'alcool ralentit la réaction, mais que l'addition de glycérine l'accélère.

Des travaux sont en cours pour préciser et compléter ces résultats pour établir le mécanisme de cette réaction.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Remarques sur l'interprétation du spectre infrarouge des protéines et sur les modifications spectrographiques accompagnant la dénaturation thermique.* Note (*) de M. **Jacques Chouteau**, présentée par M. Louis Hackspill.

Nous avons récemment avec G. Carpeni proposé une interprétation des bandes 6 et 6,40 μ des amides N-monosubstitués et de la liaison peptidique basée sur une isomérie *cis-trans* possible de ces groupements.

L'objet de la présente Note est de montrer que cette opinion n'est pas incompatible avec la structure *trans* de la liaison peptidique des protéines et qu'elle permet l'interprétation de certains faits.

Nous avons avec G. Carpeni [([1]), *cf.* également ([2]) et ([3])] attribué la bande vers 6 μ au groupe —CONH— cyclisé par liaison hydrogène à l'aide de molé-

---

(*) Séance du 12 octobre 1953.

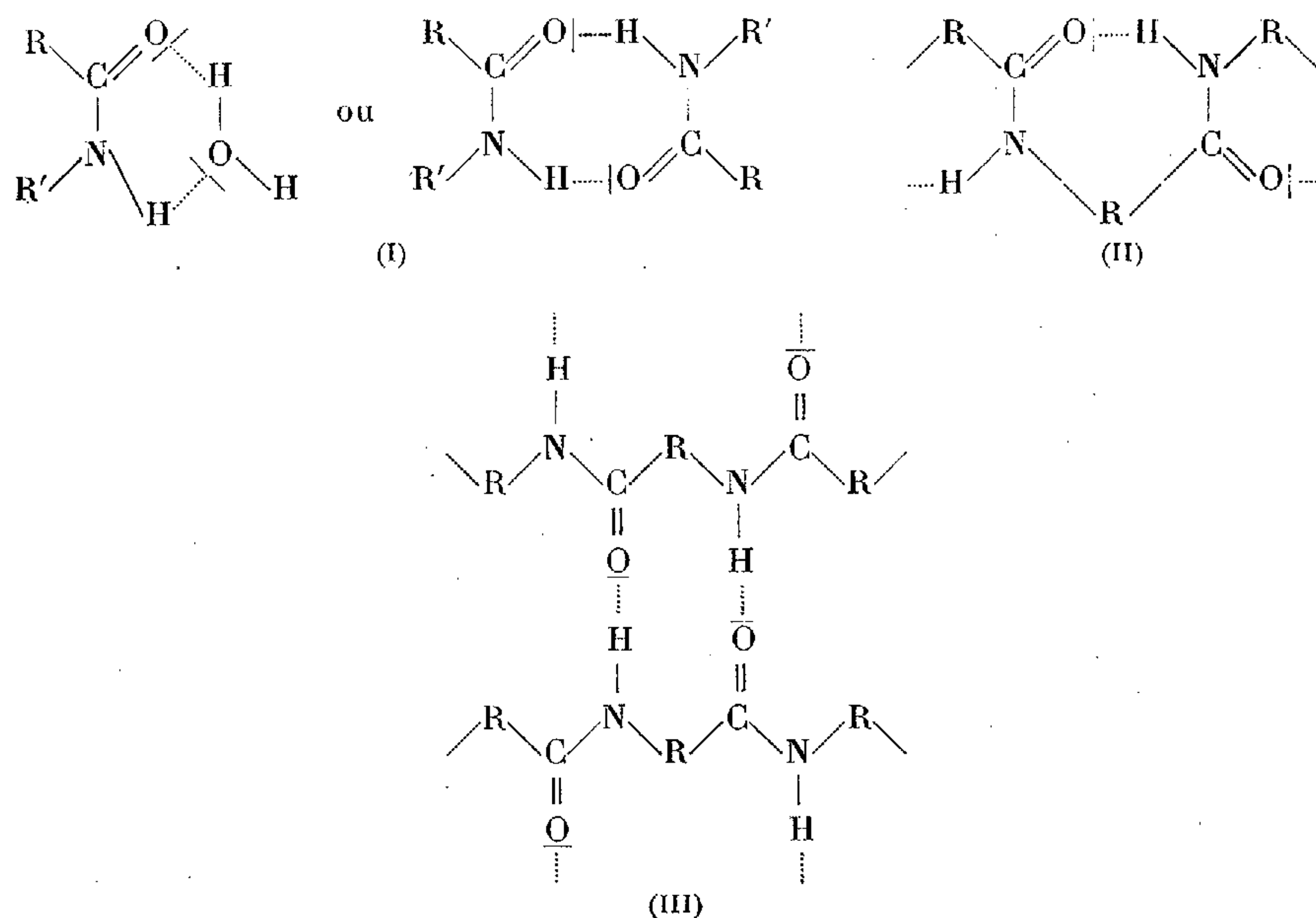
([1]) *Comptes rendus*, **236**, 1953, p. 1423.

([2]) *J. Chim. Phys.*, **50**, 1953, p. 267.

([3]) J. Chouteau, *Thèse Sciences*, Paris, 1953.

cules d'eau ou d'autres molécules d'amide [type (I)] et la bande vers 6,40 μ au groupement —CONH— monomère ou associé en chaîne linéaire (4).

Quelles que soient les représentations envisagées par les divers auteurs, pour les structures des chaînes protéiques [α ou γ hélix de L. Pauling et R. B. Corey (5), $\alpha_{||}$ de Shimanouti et coll. (6), Bamford et coll. (7), Ambrose et coll. (8) ou formes β de W. T. Astbury (9), K. H. Meyer et H. Mark (10), « pleated-sheet » de Pauling et Corey (5)], elles sont toutes essentiellement caractérisées par l'existence de cycles à 7 ou 10 atomes réalisés par des liaisons hydrogène intramoléculaires [types (II), structure α repliée)] ou intermoléculaire [type (III), forme β dépliée] entre oxygène et hydrogène amide de liaisons peptidiques voisines :



De tels cycles pourraient être responsables de la bande vers 6 μ (11) et l'influence de la cohésion du système cyclisé sur la position de cette bande,

(4) Les isomères *cis* et *trans* nous paraissant susceptibles de donner naissance respectivement à ces deux structures et sans exclure la possibilité d'existence de formes *cis* ouvertes et *trans* cyclisées (2).

(5) *Proc. Nat. Acad. Sc. U. S. A.*, **37**, 1951, p. 235, 241, 261, 529 et 205.

(6) T. Shimanouti et S. Mizushima, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **21**, 1948, p. 1.

(7) C. H. Bamford, W. E. Hanby et F. Happey, *Proc. Roy. Soc.* **205** A, 1951, p. 30 et **206** A, p. 407.

(8) E. J. Ambrose et Elliot, *Proc. Roy. Soc.*, **205** A, 1951, p. 47 et **208** A, p. 75.

(9) *Trans. Farad. Soc.*, 36, 1940, p. 871 et *Adv. in Enzymol*, **3**, 1943, p. 63.

(10) *Der Aufbau der Hochpolymeren Organische Naturstoffe*, p. 22, Leipzig, Akad. Verlag, 1930.

(11) L'existence d'une bande vers 6,40 μ indiquant que tous les groupes peptidiques ne sont pas cyclisés. De tels groupements ouverts peuvent se justifier, par exemple, dans une

envisagé avec G. Carpeni ([2]), serait à l'origine des changements de fréquence observés en passant de la structure α à la structure β. En effet au cycle le plus stable (cycle à 7 atomes de la forme α) correspond une bande de plus faible longueur d'onde : vers 6,04 μ et au cycle le moins stable (cycle à 10 atomes de la forme β) correspond une bande de plus grande longueur d'onde : vers 6,14 μ. La dénaturation thermique des protéines envisagée actuellement comme un déplissement des chaînes polypeptidiques (passage $\alpha \rightarrow \beta$) et une agrégation des molécules en longs filaments, se traduit spectrographiquement ([6]), ([7]) par l'apparition d'une bande vers 6,15 μ (caractérisant l'apparition d'une certaine proposition de forme β) à côté de la bande 6,05 μ dont l'intensité varie peu (persistance de forme α soulignant le caractère partiel du déplissement) ([13]).

H. Lenormant ([14]) a montré récemment que le chauffage d'une solution protéique préalablement alcalinisée ne s'accompagne pas de l'apparition d'une bande vers 6,15 μ, de même que l'alcalinisation d'une protéine effectivement dénaturée thermiquement s'accompagne de la disparition de la bande vers 6,15 μ. Ces faits conduisent l'auteur à envisager une réversibilité de la dénaturation, la réaction alcaline du milieu pouvant faire rétrocéder le déplissement et favoriser la structure α repliée. L'influence spécifique de la réaction du milieu sur la stabilité des liaisons hydrogène, envisagée dans notre conception, nous conduit à préférer l'hypothèse d'une persistance du déplissement en milieu alcalin. Un tel milieu empêche la formation des liaisons hydrogène dans le cas de l'alcalinisation antérieure au chauffage ou les détruit dans le cas d'une alcalinisation postérieure au chauffage. Le fait que dans ce dernier cas un simple retour à la neutralité provoque l'agrégation, sans autre action de l'agent dénaturant, s'accorde mieux avec la persistance du déplissement qu'avec l'hypothèse d'un retour à la forme α repliée.

MAGNÉTOCHIMIE. — *Contribution à l'étude des solutions bromhydriques des bromures de cuivre et de nickel divalents.* Note (*) de MM. **Jacques A. Dixmier** et **Maurice Nortz**, transmise par M. Paul Pascal.

Les mesures magnétochimiques permettent de suivre dans les deux cas la formation d'ions complexes au fur et à mesure que la teneur en acide bromhydrique augmente.

---

structure comme celle proposée par Mizushima et Coll. ([12]) où deux éléments repliés alternent avec un élément étendu.

([12]) S. Mizushima, T. Shimanouti et M. Tsuboi, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **23**, 1950, p. 176.

([13]) Il faut noter que cette interprétation n'est valable que si l'on admet que la structure α est du type α_{11} ([5]), ([6]), ([7]) et la structure β du type classique ([8]), ([9]), en effet dans le cas des formes correspondantes de Pauling et Coll ([5]) : « hélix » et « pleated-sheet » le cycle comprend toujours 10 atomes et par suite ne devrait donner lieu à aucune modification spectrographique infrarouge vers 6 μ lors de la dénaturation.

([14]) *Comptes rendus*, **235**, 1952, p. 104 et *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **20**, 1952, p. 214.

(*) Séance du 5 octobre 1953.

Nous avons préparé des solutions, d'une part de bromure cuivrique, d'autre part de bromure de nickel, dans de l'acide bromhydrique de molarité variable. Pour étudier l'influence de la dilution nous avons été obligés de garder dans chaque série une concentration constante en sel étudié et ceci n'a été possible, à la précision requise, qu'en opérant par approximations successives. Les risques d'erreurs graves dans les mesures magnétochimiques par précipitations non contrôlées de complexes solides nous ont interdit l'utilisation de solutions d'acide bromhydrique renfermant plus de 7 mol d'acide par litre [*voir* aussi Sabatier ([1]), ([2]), Weiland et Knoll ([3]), Carter et Megson ([4])].

Cette limite ne nous a pas permis une étude complète de la région intéressante, Job ayant montré que celle-ci pouvait s'étendre jusqu'à 10 mol/l en acide bromhydrique dans le cas des solutions cuivriques ([5]) et 11 mol/l dans le cas du bromure de nickel ([6]). Job étudiait le spectre d'absorption de ces solutions, ce qui lui permettait de travailler sur des solutions beaucoup plus diluées en bromure cuivrique. Or la précision des mesures magnétochimiques deviendrait illusoire dans ces conditions.

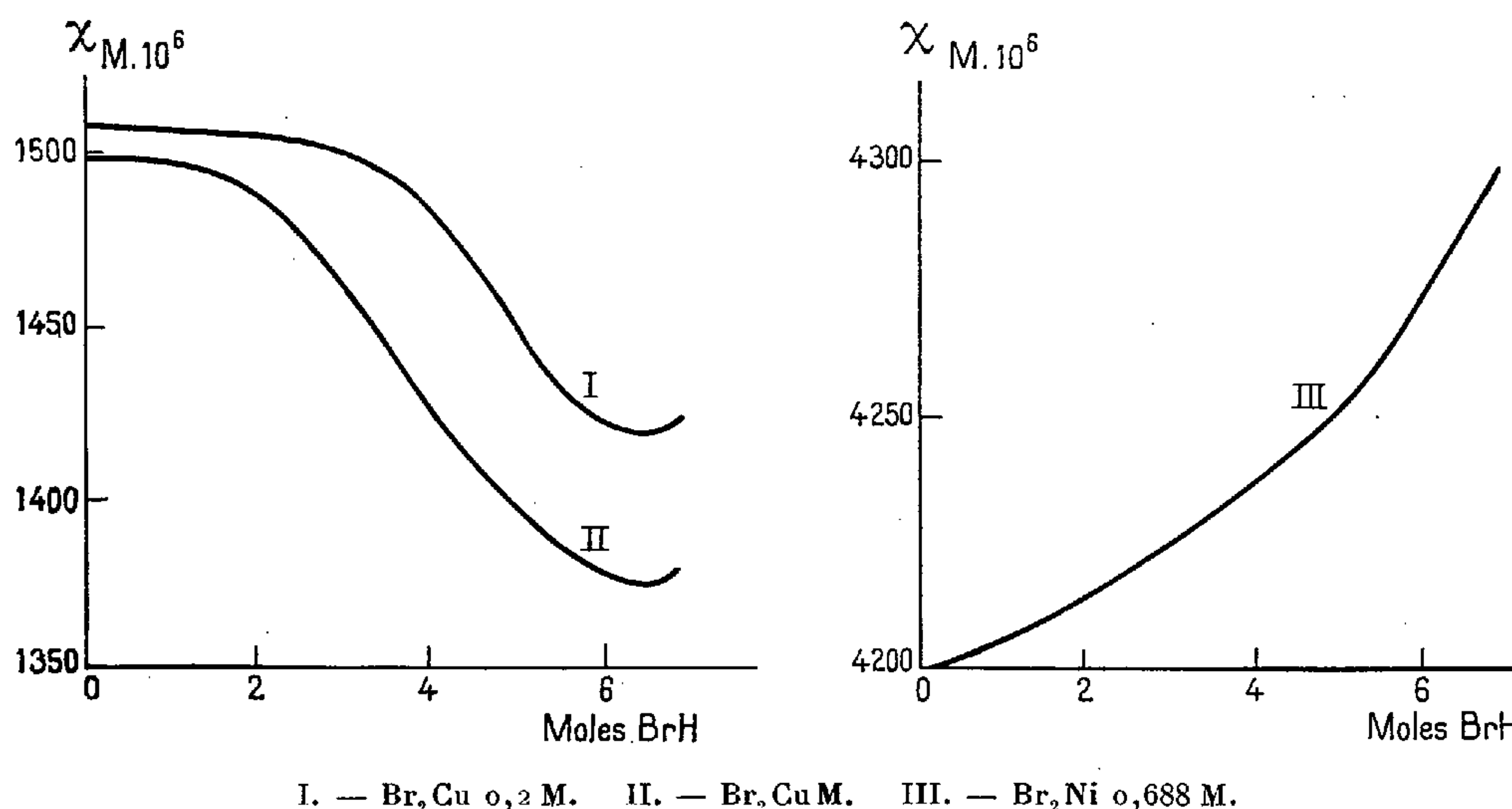
Nous avons utilisé pour nos mesures le montage classique de Pascal et l'appareillage réalisé a été décrit par l'un de nous ([7]). Les deux courbes suivantes (I et II) ont été choisies parmi les plus typiques pour montrer l'influence de la dilution sur la susceptibilité magnétique dans le cas du bromure cuivrique en solution dans l'acide bromhydrique. Elles accusent une dépréciation importante de la susceptibilité magnétique du cuivre lorsque croît la molarité en acide bromhydrique et ceci caractérise la formation de complexes. Cependant les courbes I et II ne sont pas superposables même par glissement et la dépréciation apparaît plus tôt et est plus accusée dans le cas des solutions concentrées. La concentration en bromure cuivrique favorise donc la formation de ces complexes. Il est intéressant de noter que la couleur lie de vin intense apparaît pour des normalités d'acide bromhydrique de 3 à 4; la magnétochimie permet de retrouver la formation de ce complexe dans les m êmes conditions. De plus l'existence d'un minimum vers 6 ou 7 N indique qu'il se forme ensuite un second complexe dont l'apparition échappe à l'observation visuelle. Pour $N = 0$ on retrouve une valeur très voisine de celle mesurée par

---

([1]) *Comptes rendus*, 118, 1894, p. 1402, 1144 et 1260.
([2]) *Bull. Soc. Chim.*, 11, 1894, p. 676.
([3]) *Z. Anorg. Chem.*, 44, 1905, p. 115.
([4]) *J. Chem. Soc.*, 133, 1928, p. 2954.
([5]) Job, *Comptes rendus*, 198, 1934, p. 827.
([6]) Job, *Comptes rendus*, 200, 1935, p. 831.
([7]) Dixmier, *Comptes rendus*, 234, 1951, p. 99 et *Thèse d'Université*, Poitiers, 1951.

Amiel en 1938 pour Br_2Cu, $2BrNH_4$, $2H_2O$ et qui est $\chi_{Cu} = 1540.10^{-6}$ unités C. G. S.

L'influence de la dilution étant nettement moins importante dans le cas des solutions bromhydriques du bromure de nickel nous n'avons donné qu'une seule courbe (III) précisant l'influence de la concentration en acide sur la susceptibilité magnétique du nickel. Nous trouvons dans ce cas



I. — Br_2Cu 0,2 M. II. — Br_2Cu M. III. — Br_2Ni 0,688 M.

une exaltation de cette susceptibilité magnétique et il est difficile de dire si elle est provoquée uniquement par une diminution de l'hydratation des ions, phénomène identique à celui qu'Amiel avait prévu et montré expérimentalement dans le cas du cuivre divalent. Il est à noter que Job [6] a montré que les valeurs des coefficients d'absorption des solutions de sulfate de nickel dans l'acide bromhydrique croissent rapidement avec la concentration en acide de 5 N environ jusqu'à une limite atteinte vers 11 N. Ce qui est bien en accord avec les mesures magnétochimiques, au moins dans la région que nous avons pu étudier.

Enfin il est remarquable que nos mesures donnent des résultats très comparables à ceux obtenus par l'un de nous [7] dans l'étude magnétochimique des chlorures de nickel et de cuivre divalents dans l'acide chlorhydrique : exaltation de la susceptibilité magnétique dans le cas du nickel jusqu'à 7 N environ et forte dépréciation croissant jusque vers 6 N dans le cas du cuivre. On obtient cependant avec le bromure cuivrique un minimum vers 6 N et une nette influence de la dilution qui n'ont pas été observés avec le chlorure cuivrique.

CHIMIE THÉORIQUE. — *Remarques sur la méthode des orbitales moléculaires.* Note (*) de M. **Alexandre Laforgue**, présentée par M. Louis de Broglie.

Pour construire une fonction d'onde Φ à n électrons sur j orbitales atomiques a, il est usuel d'écrire d'abord j formes linéaires indépendantes u des a auxquelles on prête le nom et la signification d'orbitales moléculaires. Nous étudierons : 1° les raisons et les conséquences du choix des coefficients des a; 2° comment retrouver un tel choix en méthode conventionnelle.

1. *Le choix des orbitales moléculaires.* — Un déterminant de Slater Φ construit sur n des $2j$ orbitales est présumé représenter un état P du système (ou y contribuer si dégénérescent). A un changement d'orbitales moléculaires correspond un changement de Φ :

$$u_g = \sum_a x_g^a a, \qquad v_h = \sum_a x_\iota^a a = \sum_g y_h^g u_g,$$

$$\Phi_Q^v = \sum_P s_P^Q \Phi_P^u.$$

Tout choix des x détermine les s, mais une détermination variationnelle des s (interaction de configuration) ne peut être retrouvée par un choix des x. Nous avons discuté ([1]) d'un choix approché : moindre erreur sur l'onde ou sur l'énergie. Pour une observable autre que l'énergie, on peut espérer la coïncidence. La réaliser pour toute observable monoélectronique revient à la réaliser pour les éléments du diagramme.

Posons un problème à une seule orbitale et un seul paramètre : l'ion H_3^+ rectiligne symétrique, en imposant la symétrie de l'orbitale (normée)

$$u = x^a a + x^b b + x^a c,$$

$$2(1+S_2)(x^a)^2 + (x^b)^2 + 4S_1 x^a x^b = 1, \qquad S_1 = \int ab\, d\tau, \qquad S_2 = \int u_1\, d\tau,$$

a, b, c, orbitales 1s de l'hydrogène, noyaux distants de 2 unités atomiques.

La figure montre la variation avec x^b des coefficients $\mathbf{j}_a$, $\mathbf{j}_b$, $\mathbf{f}$ et $\mathbf{k}$ des observables monoélectroniques [*cf.* ($\mathcal{R}$)], les lignes horizontales leur valeur ([2]) compte tenu de l'interaction de configuration. La figure en tirets concerne les diagrammes « liés à la densité électronique » $\mathbf{q}_a$, $\mathbf{q}_b$, $\mathbf{p}$ et $\mathbf{o}$ substitution linéaire des précédents. Aucun paramètre x^b ne donne un ajustement parfait : pour $\mathbf{f}$ et surtout $\mathbf{p}$ il y a coïncidence grossière dans une large région et deux coïncidences exactes, pour $\mathbf{j}_a$, $\mathbf{j}_b$, $\mathbf{k}$, $\mathbf{q}_a$, $\mathbf{q}_b$, $\mathbf{o}$ coïncidences exactes peu éloignées de $x^b = 0,6$.

(*) Séance du 5 octobre 1953.

([1]) *Comptes rendus*, **236**, 1953, p. 923.

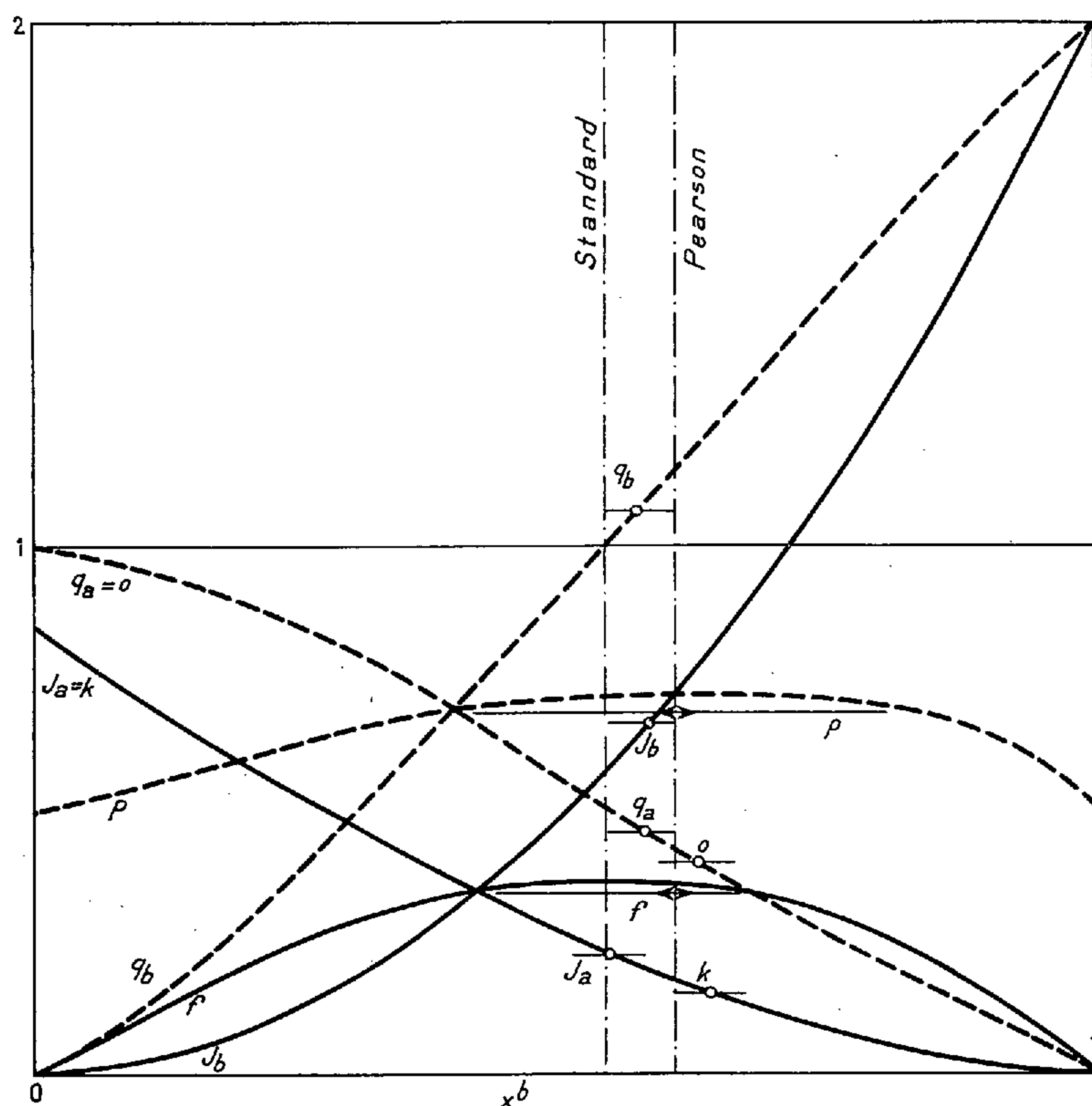
([2]) *Comptes rendus*, **236**, 1953, p. 202.

Pearson (³) a mis en évidence l'orbitale $x^b = 2x^a \# 0,6$. La méthode des variations (³), (⁴) donne x^b un peu plus grand, la moindre distance (¹), un peu plus petit.

2. *La signification des méthodes usuelles.* — On sait que la méthode conventionnelle approche l'Hamiltonien par un opérateur $\mathcal{E}$ monoélectronique et minimise la grandeur correspondante soit pour H_3^+

$$(\mathcal{R}) \qquad E = \mathbf{j}_a E_a + \mathbf{j}_b E_b + \mathbf{f} E_{ab} + \mathbf{k} E_{ac}$$

Elle se diversifie par des approximations supplémentaires sur les $E_a E_b E_{ab} E_{ac}$. En reproduisant autant que possible en calcul rigoureux la méthode standard ($x^b = 0,535$, $\mathbf{q}_b = 1$) et ses multiples « perfectionnements » proposés, on trouve une suite d'orbitales capricieusement réparties dans toutes les régions de la figure ; une discussion de détails est instructive (⁵).



Pour généraliser, considérons la méthode conventionnelle comme une transformation de la matrice des E en la matrice diagramme :

(³) PEARSON, *J. Chem. Phys.*, **16**, 1948, p. 502.
(⁴) WALSCH, MOOSE et MATSEN, *J. Chem. Phys.*, **18**, 1950, p. 1070.
(⁵) En préparation.

a. la transformation inverse est généralement impossible (à tout diagramme ne correspond pas un jeu possible d'orbitales moléculaires).

b. quand elle est possible il y a indétermination (une infinité de systèmes de paramètres déterminent les mêmes orbitales moléculaires).

c. L'indétermination s'élargit dans des cas particuliers contenant celui des « approximations de Hückel ».

Ces remarques conduisent à modifier le langage usuel.

Les « approximations de Hückel » traduisent certaines intuitions et conduisent aux orbitales standard d'où sont éliminées toutes valeurs numériques des énergies. D'une manière analogue l'écriture d'une orbitale $(a+b)+(b+c)$ exprime la presque symétrie par rapport aux liaisons : il n'est pas étonnant que dans ce cas aussi les résultats demeurent plus stables par rapport aux paramètres. En appliquant un procédé de ce type au problème à quatre centres (H_4 ou butadiène) on retrouve bien la polarité obtenue par l'interaction de configurations.

CHIMIE THÉORIQUE. — *Nature des liaisons substrat-métal à l'intérieur du complexe intermédiaire.* Note de Mme **Andrée Goudot**, présentée par M. Louis de Broglie.

Lorsque deux molécules de glycocolle donnent une molécule de glycolglycine, la molécule de dipeptide présente une liaison CN ayant un caractère de liaison double. Ce fait est dû à ce qu'il y a plusieurs structures résonnantes possibles dont les deux principales sont :



(Sructure I) (Structure II)

Dans cette Note nous considérons ce qui peut advenir de cette liaison peptidique dans le complexe intermédiaire enzyme-substrat. Nous allons montrer que l'oxydation a lieu par utilisation des électrons π du complexe réduit cobalteux pour la formation de valences additionnelles dans le complexe oxydé c'est-à-dire cobaltique.

1. *Structure du complexe intermédiaire.* — Si nous prenons pour la molécule de dipeptide la structure II qui contient la liaison dite peptidique la formation du complexe covalent va se faire par l'établissement de six liaisons σ entre les pôles N et l'ion cobalt par recouvrement des orbites hybrides sp_3d_2 avec les orbites liantes $2p$ de N. D'autre part Dewar a montré pour les complexes de l'ion Ag et Chatt pour ceux de Cu qu'il existe des liaisons antiliantes par recouvrement des orbites π de la liaison double du corps lié avec celles des orbites occupés du métal. On peut donc

faire pour le complexe enzyme-substrat l'hypothèse valable de liaisons antiliantes par recouvrement de chacune des orbites π des trois liaisons peptidiques avec chacune des trois orbites $3d$ occupés de l'ion Co^{+++} dans le complexe covalent.

Le complexe intermédiaire se présente comme une molécule fermée, mais non comme une molécule plane. Elle a la forme d'un octaèdre régulier dont les diagonales sont formées par les liaisons N—Co^{+++}. Les électrons π gravitent autour de l'octaèdre dans des plans perpendiculaires à ceux des orbites atomiques respectifs. Ce sont ces électrons se mouvant à l'extérieur de la molécule fermée qui vont réagir avec les molécules du solvant H_2O.

2. Du point de vue de la Physique théorique le système enzyme-substrat peut être représenté à l'état normal comme un état de résonance entre les structures possibles correspondant aux différentes distributions des électrons de liaisons. La fonction d'onde qui représente cet état est une combinaison linéaire des fonctions d'onde correspondant chacune à une des structures résonnantes. Le passage de l'une à l'autre de ces structures a pour responsables les électrons π du substrat et les orbites $3d$ du métal qui permettent la transition de ces électrons.

3. Les catalyses enzymatiques sont réversibles mais en considérant la réaction dans un sens on peut schématiser ainsi les étapes de l'hydrolyse : *a.* formation d'un complexe intermédiaire enzyme-substrat d'abord ionique puis rapidement covalent; *b.* autour de trois atomes N passage de l'électron π de l'orbite liante π de la liaison peptidique à l'orbite antiliante formée par recouvrement d'une orbite $3d$ occupée de l'ion métal et de l'orbite π de la liaison peptidique. La molécule de complexe enzyme-substrat passe ainsi à l'état excité; nous avons déjà montré ([1]) que la formation de ce complexe intermédiaire correspond à l'abaissement de l'énergie d'activation; *c.* la molécule de complexe intermédiaire présente alors trois électrons π gravitant autour de la molécule fermée. La présence de H_2O va permettre le processus appelé par R. S. Mulliken : réaction dissociative de transfert de charge assistée par le solvant, comme nous l'avons montré précédemment ([1]).

CHIMIE THÉORIQUE. — *Simplification des calculs de certains déterminants séculaires relatifs à des molécules présentant des éléments de symétrie.* Note de M. **Isaac Samuel**, présentée par M. Louis de Broglie.

1. Position du problème. — On sait que le déterminant séculaire d'un carbure d'hydrogène de n atomes de carbone et présentant des axes de symétrie peut

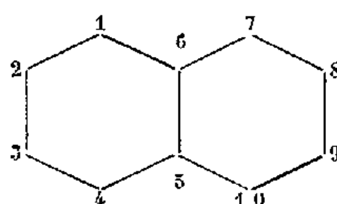
([1]) *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 357.

être décomposé en un produit de déterminants d'ordre inférieur à n ce qui simplifie considérablement les calculs. L'étude du naphtalène par exemple se fait en calculant quatre déterminants très simples (deux du troisième et deux du second ordre).

Mais si, le squelette restant fixe, on modifie la nature d'un atome, la disparition des axes de symétrie entraîne l'obligation de calculer complètement le déterminant correspondant.

Nous allons montrer qu'au cas ou le problème comporte simplement certaines modifications du terme diagonal, il est possible d'utiliser la symétrie géométrique (qui est maintenue) pour obtenir la simplification de certains calculs.

2. Problèmes a résoudre. — Considérons le cas du naphtalène.



Désignons par y le terme diagonal fixe de son déterminant séculaire L.C.A.O.

Nous nous proposons de calculer le déterminant obtenu :

a. en modifiant dissymétriquement les termes diagonaux relatifs à deux atomes de position symétrique $y_1 = x$, $y_4 = x'$;

b. en modifiant le terme diagonal relatif à un atome seulement.

3. Procédé de calcul. — *a. Opération préliminaire.* — Modification identique des termes diagonaux relatifs à deux atomes de position symétrique: $y_1 = y_4 = x$. La molécule conservant un axe de symétrie, il nous suffit de calculer deux déterminants du cinquième ordre qui nous conduisent à l'équation séculaire

$$x^2y^8 - 7x^2y^6 - 4xy^7 + 15x^2y^4 + 4y^6 + 22xy^5 \\ - 32xy^3 - 13x^2y^2 - 20y^4 + 14xy + 4x^2 + 25y^2 - 9 = 0.$$

b. Modification dissymétrique des deux termes diagonaux $y_1 = x$, $y_2 = x'$. — Dans l'équation précédente nous distinguons trois sortes de termes qui subiront les modifications suivantes :

Termes de la forme ay^p qui restent inchangés;

Termes de la forme ay^px qui deviennent $a/2\, y^px + a/2\, y^px'$;

Termes de la forme ay^px^2 qui deviennent ay^pxx'.

L'équation séculaire devient

$$xx'y^8 - 7xx'y^6 - 2xy^7 - 2x'y^7 + 15xx'y^4 + 4y^6 + 11xy^5 + 11x'y^5 - 16y^3(x + x') \\ - 13xx'y^2 - 20y^4 + 7y(x + x') + 4xx' + 25y^2 - 9 = 0.$$

c. Modification d'un seul terme diagonal $y_1 = x$. — Dans l'expression précédente nous n'avons qu'à remplacer x' par y ce qui nous donne

$$xy^8 - 9xy^7 - 2y^8 + 26xy^5 + 15y^6 - 29xy^3 - 36y^4 + 11xy + 32y^2 - 9 = 0.$$

Il est facile de généraliser cette technique à des cas plus complexes et non seulement pour des molécules hétéroatomiques à squelette symétrique mais aussi pour des molécules substituées dérivées de tels squelettes.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Observation de la polygonisation dans l'uranium par la diffraction des rayons* X. Note de Mme **Adrienne R. Weill** et M. **Pierre A. Jacquet**, présentée par M. Pierre Chevenard.

On a préparé par usinage électrolytique des pointes extrêmement fines, souvent formées d'un seul grain cristallin. L'examen en diffraction de rayons X permet de reconnaître la sous-structure du grain, la polygonisation n'étant pas très fine. Cette technique autorise la comparaison simultanée des examens microscopiques et radiocristallographiques.

L'un de nous a précédemment reconnu l'aspect micrographique de la polygonisation dans l'uranium (1) et nous en avons recherché la confirmation par des examens aux rayons X.

Étant donné les dimensions souvent irrégulières des grains, on ne pouvait espérer n'en toucher qu'un seul ou qu'un petit nombre par un diagramme de Laue en retour. D'autre part, la préparation d'un échantillon monocristallin spécial n'aurait pas permis la comparaison immédiate avec les examens métallographiques.

Nous avons alors eu recours à une méthode très simple à mettre en œuvre et conduisant à isoler soit un cristal unique, soit un très petit nombre de grains. On a dégrossi un échantillon massif pour former un bâtonnet parallélépipédique d'environ 2×2 mm de section. Par usinage électrolytique dans un bain acétoperchlorique (2), on obtient une pointe extrêmement fine dépourvue de toute trace de déformation plastique. On peut alors travailler avec un cristallomètre cylindrique et obtenir un diagramme complet (3).

Parmi les pointes préparées dans divers échantillons d'uranium et ainsi examinées, certaines ont fourni le diagramme d'un cristal unique; toutefois, les taches ne sont pas alignées, l'orientation du faisceau de rayons X étant quelconque par rapport aux axes du cristal (*fig.* 1).

On reconnaît également sur ces clichés l'aspect caractéristique des réflexions données par un grain présentant une sous-structure, c'est-à-dire un essaim de petites taches floues, avec des renforcements ponctuels plus ou moins nets (*fig.* 2).

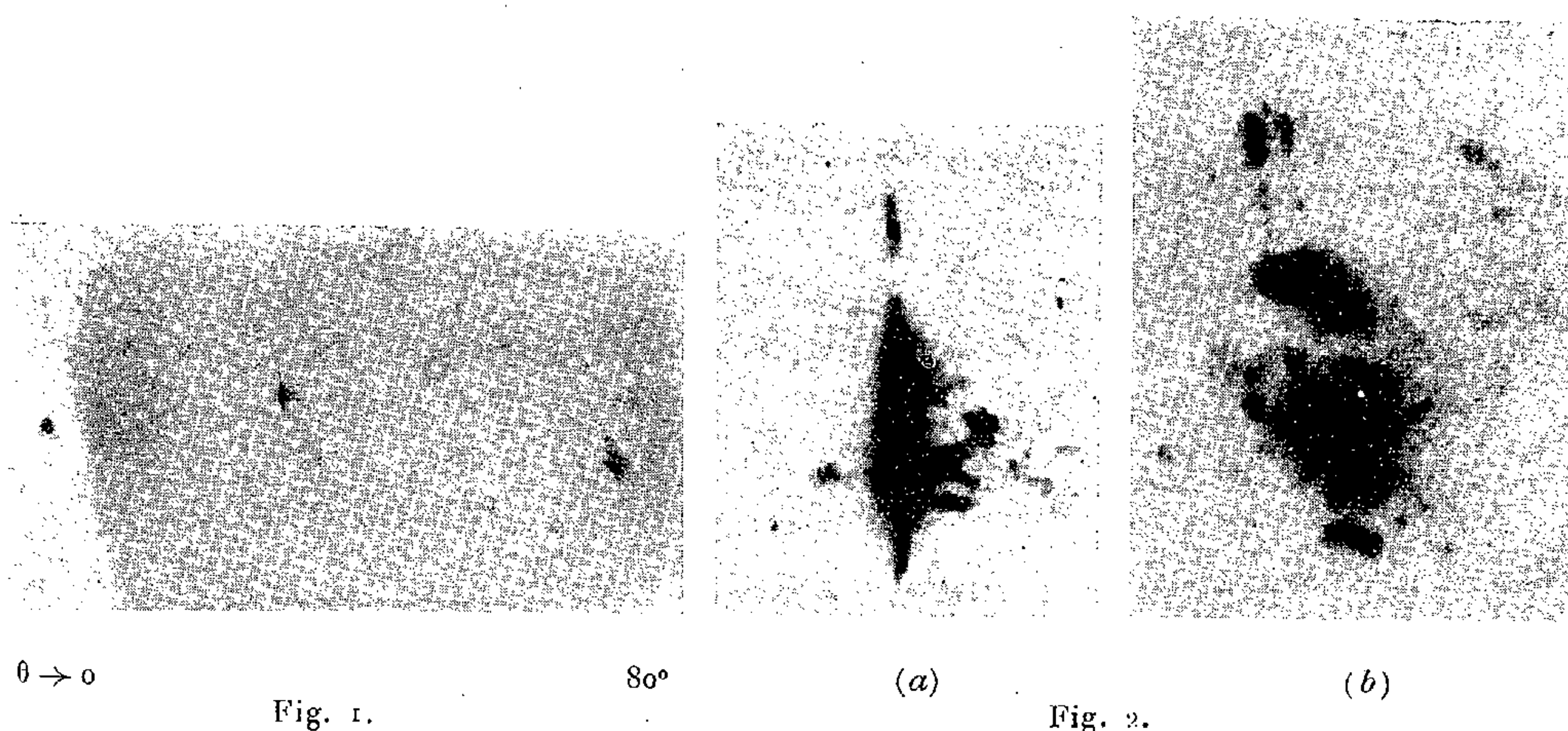
(1) M. L. Englander et P. A. Jacquet, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 262.

(2) P. A. Jacquet et R. Caillat, *Comptes rendus*, 228, 1949, p. 1224.

(3) Cette méthode a été récemment éprouvée au Laboratoire de Physique de Birkbeck College à Londres (Communication privée du Professeur J. D. Bernal), nous l'avons nous-mêmes utilisée également avec succès dans le cas d'un fer pur fritté et polygonisé.

Dans le cas d'une polygonisation fine, le phénomène n'est apparent qu'aux grands angles, ou par des techniques raffinées (4), (5).

Cependant, la sous-structure ici est assez grossière pour être aperçue même sur des taches obtenues aux petits angles, et nous l'avons reconnue chaque fois que le traitement opéré avait conduit à sa détection sur les micrographies. Les cas les plus typiques sont ceux de l'uranium moulé, avant traitement ou après un seul cycle thermique (*fig.* 1 et 2), ou même après plusieurs cycles suivis d'un revenu sous faible charge.



$\theta \to 0$ 80° (*a*) (*b*)

Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — Demi-diagramme d'une pointe d'uranium moulé (Rad. Cu). Remarquer la répétition des essaims de taches floues peu intenses.

Fig. 2. — Agrandissements des taches intenses de la figure 1. (*a*), d'ordre inférieur; (*b*), d'ordre supérieur.

En revanche, la polygonisation est absente du même uranium moulé lorsque le nombre de cycles thermiques est sensiblement plus élevé.

Pour l'uranium filé, la polygonisation est plus nette après 150 cycles thermiques environ, et elle disparaît lorsque le nombre de cycles est beaucoup plus important.

Bien entendu, dans le cas d'uranium laminé on n'obtient plus de cristaux isolés, sur les anneaux Debye-Scherrer on note seulement les forts renforcements dus à la texture.

Ces premiers résultats ont permis une comparaison aisée et quasi-simultanée entre les examens au microscope et l'analyse aux rayons X, dans chaque cas les résultats ont été parfaitement concordants.

Un compte rendu plus détaillé sera publié ultérieurement.

---

(4) A. GUINIER, *Métaux, Corrosion, Industries*, 28, 1953, p. 339.

(5) N. K. CHEN et R. MADDIN, *J. Metals*, 3, 1951, p. 531.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la relation qui existe entre les indications données par les spectres d'absorption ultraviolets et les indices de réfraction.* Note de M. **Georges N. Catravas**, présentée par M. Marcel Delépine.

Une relation a été établie, pour le cas de l'huile de lin, isomérisée, entre l'indice de réfraction et les spectres d'absorption en lumière ultraviolette.

Il est bien connu que les acides gras et les glycérides d'acides gras possédant deux ou trois liaisons éthyléniques conjuguées présentent des indices de réfraction tout à fait anormaux. On traduit ce fait en disant que les doubles liaisons voisines provoquent une « exaltation » de la réfraction moléculaire; de la valeur d'un indice de réfraction on peut conclure à la similitude d'une huile avec l'huile de lin ou avec une huile du type des huiles de bois de Chine; cependant on n'a pas encore proposé de formule qui permette de calculer d'une façon rapide le pourcentage de liaisons éthyléniques en position méthylénique ou en position conjuguée dans un produit naturel ou fabriqué.

Nous avons estimé qu'il était utile de rechercher s'il existe une relation simple entre l'indice de réfraction d'une matière première partiellement isomérisée en position conjuguée et le pourcentage de l'isomérisation calculé en tenant compte des résultats obtenus par les spectres d'absorption en lumière ultraviolette.

Afin de pouvoir comparer les résultats et tirer des conclusions nous avons maintenu identiques les conditions de réduction du catalyseur ([1]) et de l'isomérisation ([2]) en faisant varier seulement la durée de cette dernière. Nous avons opéré sur une même huile de lin raffinée, en utilisant 2 % de catalyseur constitué par du nickel fixé sur du kieselguhr appartenant au genre *Coscinodiscus* et contenant 1,5 % de soufre. La température d'isomérisation était de 175-180° C.

Sur des échantillons d'huile isomérisée nous avons déterminé les indices de réfraction et les spectres d'absorption ultraviolets, ce qui nous a permis de calculer les pourcentages d'isomères en position conjuguée formés ([3]). Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau ci-après.

Le graphique (*fig.* 1) est relatif aux courbes d'absorption en lumière ultraviolette.

([1]) *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 617.

([2]) *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 935.

([3]) S. B. Radlove et coll., *Ind. Eng. Chem.*, 38, 1946, p. 997.

Échantillon n°	Durée (mn).	Diène (%).	Triène (%).	Tétraène (%).	Total (%).	Indice de réfraction (14°).
Primitif.........	–	–	–	–	–	1,4830
1................	10	1,5	0,4	–	1,9	1,4836
2................	25	6,1	1,5	0,6	8,2	1,4853
3................	35	8,5	2,4	0,7	11,6	1,4862
4................	45	13,8	3,8	0,9	18,6	1,4881
5................	70	19,0	6,6	1,0	26,6	1,4904
6................	85	20,0	7,1	0,8	27,9	1,4909
7................	100	22,4	7,2	1,1	30,7	1,4915

Si nous portons en ordonnée les pourcentages totaux d'isomérisation et en abscisse les indices de réfraction correspondants (*fig.* 2), nous

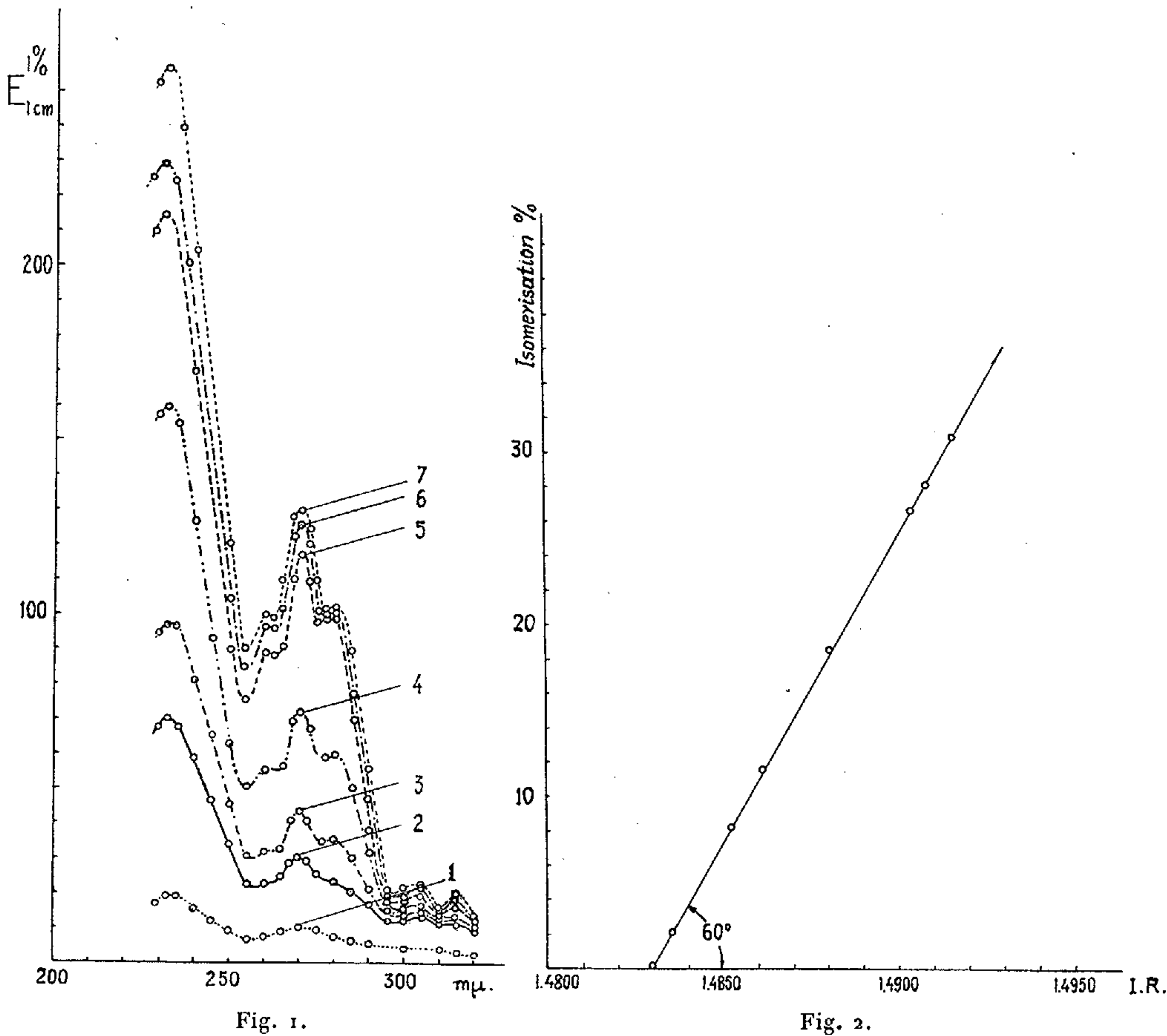


Fig. 1. Fig. 2.

constatons qu'il existe une relation linéaire entre ces variables. Pour l'échelle choisie la droite représentative forme un angle de 60° avec l'axe des X.

Plusieurs déterminations de courbes d'absorption sur différents échantillons d'huile de lin soumise à l'isomérisation, ont confirmé cette relation. Ceci nous permet donc de conclure que, dans les conditions où nous avons travaillé, la détermination de l'indice de réfraction d'une huile de lin isomérisée, permettrait d'évaluer le pourcentage de son isomérisation d'une façon assez précise.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur le blocage des groupements hydroxyles au moyen des éthers vinyliques simples* $CH_2 = CH - O - R$. Note de Mlle **Bianca Tchoubar**, présentée par M. Marcel Delépine

Le blocage des hydroxyles au moyen des éthers vinyliques simples $CH_2{=}CH{-}O{-}R$ est susceptible de rendre les mêmes services que le blocage réalisé à l'aide du dihydropyranne.

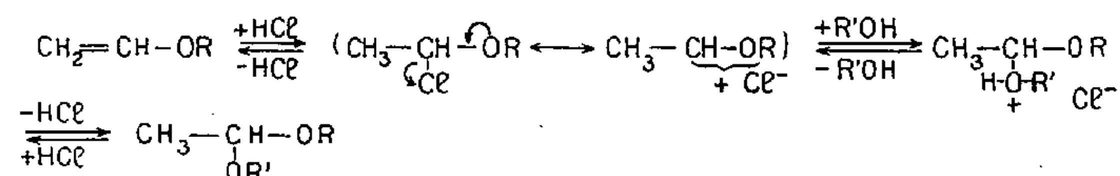
Depuis que R. Paul a montré que les alcools se fixent sur la double liaison du dihydro-2.3 γ-pyranne (I) et que les alcoxy-2 tétrahydropyrannes (II) qui résultent de cette fixation régénèrent facilement les alcools de départ (1), le dihydro-2.3 γ-pyranne n'a cessé de rendre des services très précieux dans le domaine de la chimie synthétique. Son emploi en tant qu'agent blocant d'alcools, de phénols et d'acides a permis d'effectuer de nombreuses synthèses auparavant difficiles ou même impossibles à réaliser (2), (3). La grande réactivité du dihydro-2.3 γ-pyranne est due au fait que le caractère nucléophile de la double liaison est exaltée par la conjugaison de celle-ci avec l'oxygène. Or le groupement conjugué $-O-C=C-$ est l'élément structural caractéristique non seulement du dihydro-2.3 γ-pyranne, mais de tous les éthers vinyliques en général. C'est pourquoi cette grande réactivité de la double liaison se retrouve également dans les éthers vinyliques simples (III) qui, on le sait, fixent tout comme le dihydro-2,3 γ-pyranne en présence de traces d'acide chlorhydrique (4), d'une part, les phénols et les alcools (5), (6) pour donner les acétals (IV), d'autre part, les acides pour donner les esters des semi-acétals (V).

(1) R. Paul, *Bull. Soc. Chim.*, I, 1934, p. 971.

(2) D. G. Jones et A. W. C. Taylor, *Quarterly Rewiews*, 6, 1950, p. 207.

(3) Mme I. Elphimoff-Felkin, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 387.

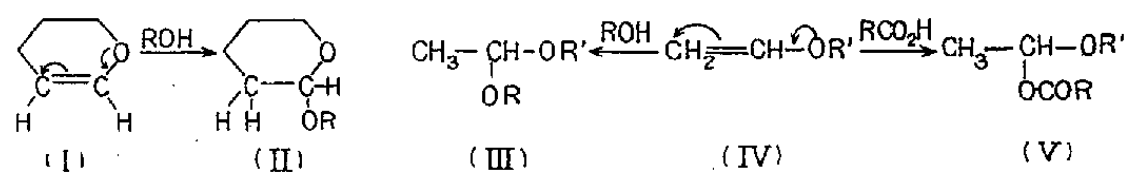
(4) Le mécanisme de l'action catalytique de HCl dans cette réaction peut se résumer par le schéma suivant :



(5) M. F. Shostakovski et N. A. Gerstein, *J. Chim. Gén., U. R. S. S.*, 16, 1946, p. 937.

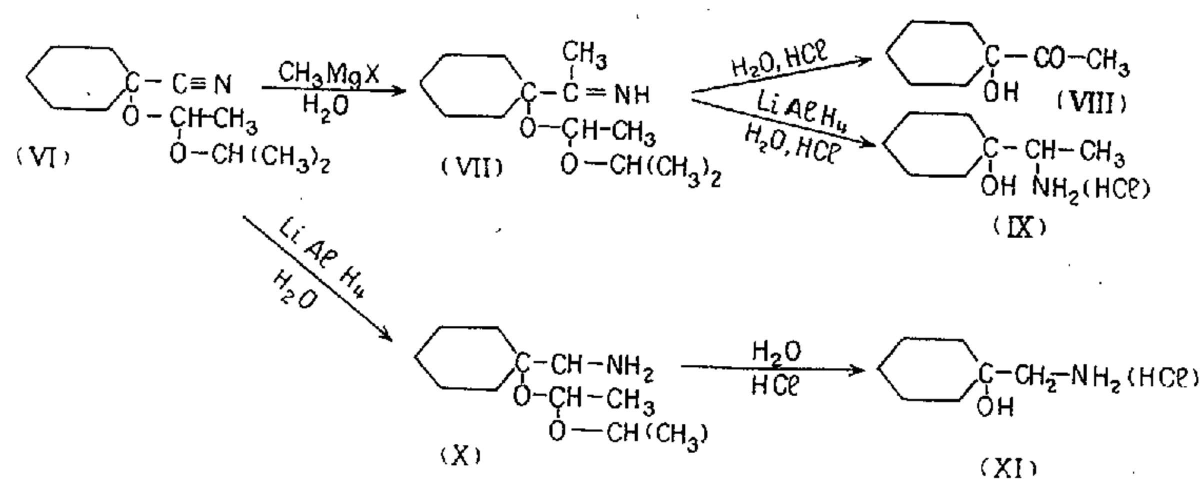
(6) M. F. Shostakovski, *J. Chim. Gén., U. R. S. S.*, 20, 1950, p. 608.

On sait par ailleurs que tous ces composés qui ne sont stables qu'en milieu neutre ou alcalin régénèrent avec une grande facilité par hydrolyse acide les composés hydroxylés de départ.



En tenant compte de ces faits on pouvait prévoir que les éthers vinyliques simples (III) seraient susceptibles de remplacer le dihydro-2.3γ-pyranne en tant qu'agent blocant de l'hydroxyle dans les réactions au cours desquelles les acétals sont stables.

Afin de vérifier expérimentalement cette prévision, nous avons reproduit à partir du cyano-1 hydroxy-1 cyclohexane la synthèse du cétol (VIII) et de l'amino-alcool (IX) d'après la méthode de I. Elphimoff-Felkin ([3]) avec cette seule différence que le blocage de l'hydroxyle indispensable à cette synthèse, a été effectué non plus par le dihydro-2.3γ-pyranne, mais au moyen de l'éther isopropyl-vinylique $\left(\text{III, } R'=\overset{|}{C}H(CH_3)_2\right)$. Celui-ci réagit sur le cyano-1 hydroxy-1 cyclohexane, en présence de traces d'HCl, à froid, pour donner l'acétal mixte (cyanhydrine bloquée) (VI) qui, soumis à l'action de CH_3MgX, aboutit à l'imine (VII). Cette imine conduit par hydrolyse acide au cétol (VIII) et par action de $LiAlH_4$ suivie d'une hydrolyse à l'amino-alcool (IX). D'autre part, nous avons soumis la cyanhydrine bloquée (VI) directement à l'action de $LiAlH_4$, ce qui a permis de préparer avec un très bon rendement l'amine (X) dont l'hydrolyse acide fournit l'amino-alcool (XI).



Ces deux exemples prouvent que le blocage de l'hydroxyle par les éthers vinyliques simples est effectif dans les conditions de la synthèse organo-magnésienne ainsi que dans celles de la réduction au moyen de $LiAlH_4$. Une étude ultérieure montrera si le domaine d'application de ce nouveau mode de blocage du groupement hydroxyle est aussi vaste que celui offert par l'emploi du dihydro-2.3γ-pyranne.

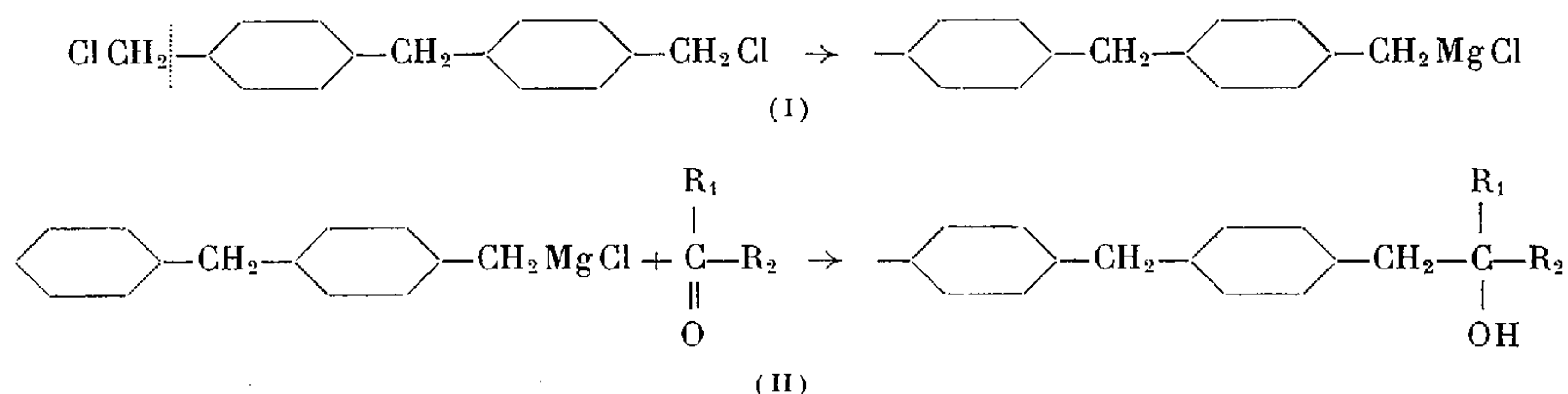
Action de CH_3MgBr sur la cyanhydrine bloquée (VI). Le composé (VI) est obtenu en faisant agir sur la cyanhydrine de la cyclohexanone (10 g) en solution cyclohexanique ou benzénique l'éther isopropylvinylique (8 g) et une goutte de dioxane ou d'éther chlorhydrique. Après quelques heures de repos à la température ambiante, on neutralise par la soude solide, on évapore ensuite l'excès de réactif et le solvant dans le vide. Au produit obtenu, on ajoute un léger excès de CH_3MgX. En décomposant le mélange réactionnel par l'eau acidulée on obtient directement le cétol (VIII) (3). En effectuant cette décomposition par $H_2O + NH_4Cl$ on obtient l'imine (VII) qui sans être isolée donne par réduction au moyen de $LiAlH_4$ suivie d'une hydrolyse acide l'amino-alcool (IX) (3) (Rdt 40 %).

Action de $LiAlH_4$ sur la cyanhydrine bloquée (VI). A la solution éthérée du composé (VI) on ajoute une quantité équimoléculaire de $LiAlH_4$; après le traitement habituel, on isole l'amine (X) ($É_{27}$ 145-148°; chlorhydrate F 228°) (Rdt 75 %). Cette amine après chauffage de 30 mn en présence d'HCl N conduit au chlorhydrate d'amino-alcool (XI) (7), (8).

CHIMIE ORGANIQUE. — *Recherches sur des alcools tertiaires de la série du diphénylméthane.* Note de MM. **Mohamed Selim** et **Henry Gault**, présentée par M. Marcel Delépine.

Nous avons poursuivi nos recherches relatives à l'étude de la condensation des aldéhydes (1) et des cétones acycliques et cycliques avec les dérivés organomagnésiens mixtes des mono- et dichlorométhyl-diphénylméthane.

L'objet de cette Note est d'exposer les tout premiers résultats obtenus en condensant les cétones acycliques et cycliques suivantes : acétone, méthyléthylcétone, acétophénone et benzophénone avec le monochlorométhyl-diphénylméthane (I), ces condensations étant génératrices des alcools tertiaires (II)



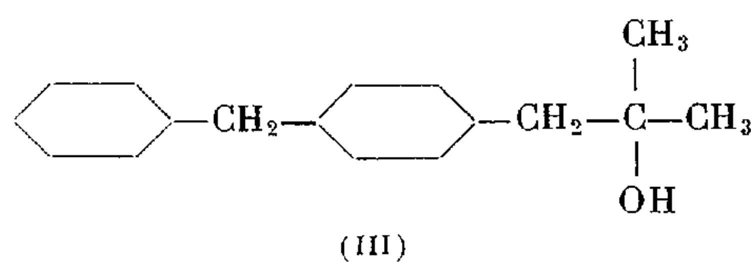
1. *Acétone.* — Nous avons obtenu le *p*-(benzylbenzyl) diméthylcarbinol (III), liquide visqueux, jaune clair, qui distille sans décomposition sous pression

(7) B. Tchoubar, *Bull. Soc. Chim.*, 15, 1949, p. 160.

(8) Signalons que la désamination nitreuse de l'amine (X) contrairement à celle de l'amino-alcool (XI) ne donne pas d'extension de cycle. Nous poursuivons l'étude de cette réaction.

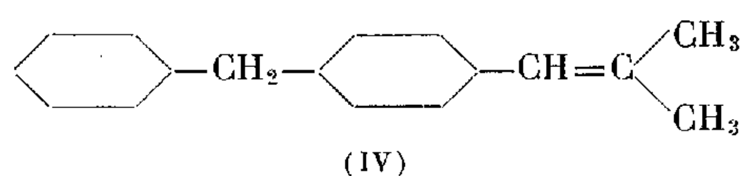
(1) *Bull. Soc. Chim.*, 1953, p. 465.

réduite. $\acute{E}_{0,6}$ 151°. Rdt 65 %. Acétate : $\acute{E}_2$ 170°.



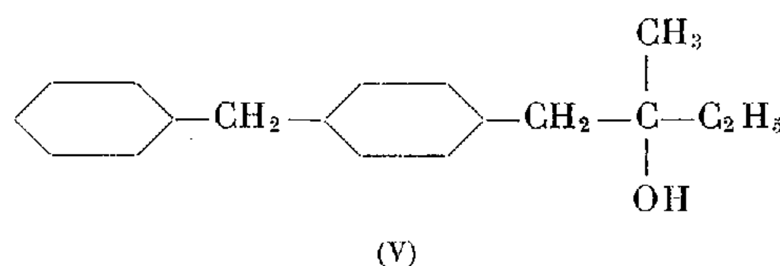
(III)

Sous l'action de l'acide sulfurique dilué, le carbinol (III) se déshydrate en hydrocarbure éthylénique correspondant (IV), le méthyl-2 *p*-benzyl phényl-3 propylène-2. $\acute{E}_{0,7}$ 160°.



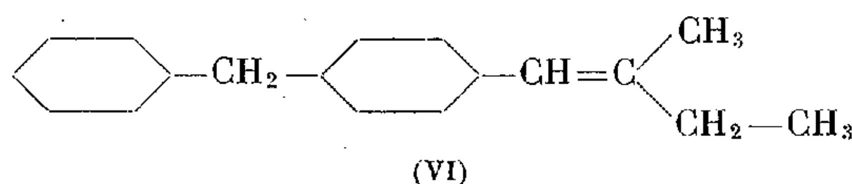
(IV)

2. *Méthyléthylcétone.* — Il se forme le *p*-(benzylbenzyl)-méthyléthylcarbinol (V), liquide très légèrement jaune. $\acute{E}_{0,4}$ 153°. Rdt 60 %. Acétate $\acute{E}_1$ 166°.



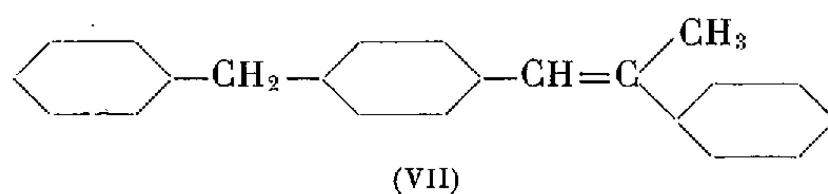
(V)

La déshydratation de ce carbinol (V) conduit à l'hydrocarbure éthylénique (VI), le méthyl-3 *p*-benzylphényl-4 butylène-3, $\acute{E}_{1,5}$ 173°.



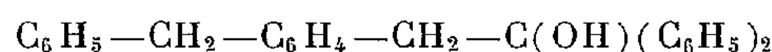
(VI)

3. *Acétophénone.* — Nous avons obtenu le *p*-(benzylbenzyl)-méthylphénylcarbinol $C_6H_5—CH_2—C_6H_4—CH_2—C(OH)(CH_3)—C_6H_5$, liquide jaune, très visqueux ($\acute{E}_{0,08}$ 177°. Rdt 70 %. Acétate E_2 210°), que l'acide sulfurique dilué déshydrate en méthyl α, *p*-benzylphénylstyrène (VII), $\acute{E}_{1,5}$ 215°.



(VII)

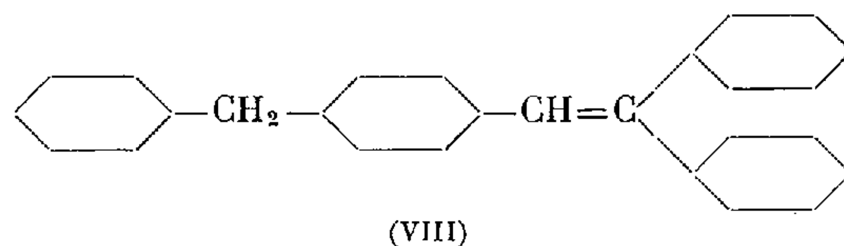
4. *Benzophénone.* — Le *p*-(benzylbenzyl) diphénylcarbinol



$$C_6H_5—CH_2—C_6H_4—CH_2—C(OH)(C_6H_5)_2$$

obtenu est un solide cristallisé blanc (F_{inst} 114-115°. Rdt 80 %) qui, par

déshydratation, conduit au phényl α, p-benzylphénylstryrène (VIII). $É_{0,8}$ 190°.



Nous poursuivons l'étude du comportement chimique des divers composés obtenus et en particulier de l'oxydation des carbinols.

CHIMIE ORGANIQUE. — *L'influence des radicaux substituants sur le* ΔpK *des diamines diastéréoisomères et triamines ramifiées.* Note de M. **Zoltan Welvart**, présentée par M. Marcel Delépine.

Le ΔpK des di- et triamines n'est pas influencé notablement par les divers radicaux substituant la chaîne qui relie les deux fonctions. L'étude des diamines diastéréoisomères montre que l'influence des radicaux sur cette grandeur peut devenir assez considérable, si ces radicaux modifient la distance entre les deux fonctions.

On sait que la loi de Bjerrum [1], qui établit une relation entre le rapport de constantes de dissociation ($\log K_1/K_2 = \Delta pK$) et la distance qui sépare deux fonctions est valable non seulement pour les diacides [1], mais également pour les diamines [2], quand ces fonctions sont reliées par une chaîne carbonée droite. Nous avons montré récemment [3] que contrairement à ce qui se passe dans le cas des diacides, l'introduction d'un radical dans la chaîne ne change pas considérablement le ΔpK des diamines. La présente Note confirme nos constatations précédentes et montre leur caractère plus général. On peut voir, en effet, d'après le ΔpK des composés (I*a-d*) [4], (*voir* tableau), que, chaque fois que l'on introduit un nouveau radical sur la chaîne carbonée reliant les deux fonctions, le ΔpK n'augmente que légèrement et cette augmentation reste faible (< 1) même dans le composé tétrasubstitué (I*d*).

D'autre part, l'étude des triamines (II dans lesquelles le noyau azoté est la pipéridine) [5] montre que cette faible influence des radicaux substi-

(1) Rappelons que selon cette loi (*Z. Phys. Chem.*, **106**, 1923, p. 220) quand la distance diminue, le ΔpK augmente.

(2) Rometsch, Marxer et Miescher, *Helv. Chim. Acta*, **34**, 1951, p. 1611.

(3) Petranker et Welvart, *Comptes rendus*, **236**, 1953, p. 2078.

(4) Les ΔpK des composés (I) sont calculés à partir des pK à 25°, de Basolo et coll., *J. Amer. Chem. Soc.*, **75**, 1953, p. 1478.

(5) Titrations (électrodes : antimoine, calomel) en solution hydroalcoolique (50 %) 0,005 M, sauf pour le composé (II *d*) (solution 0,003 M). Ce composé a déjà été décrit (Welvart, *Comptes rendus*, **233**, 1951, p. 1121). Le ΔpK est la différence des pK_1 et pK_2, qui sont les constantes des deux fonctions se trouvant aux deux extrémités de la chaîne (2).

tuants sur le ΔpK est très générale car elle est indépendante de la nature des divers atomes constituant la chaîne reliant les deux fonctions. Ainsi le ΔpK du composé (II *a*) n'augmente que faiblement par l'introduction de substituants sur les atomes de carbone de la chaîne (II *d* et *e*) et ne diminue que légèrement par la substitution sur l'azote de la chaîne (II *b* et *c*) [6].

$NH_2-C(R_1)(R_2)-C(R_3)(R_4)-NH_2$ (I)

I	R_1	R_2	R_3	R_4	ΔpK	I	R_1	R_2	R_3	R_4	ΔpK
a	H	H	H	H	2,6	e	Me	H	H	Me	3,1
b	Me	H	H	H	2,9	f	Me	H	Me	H	3,1
c	Me	Me	H	H	3,2	g	Ph	H	H	Ph	4,1
d	Me	Me	Me	Me	3,5	h	Ph	H	Ph	H	3,1

$C_5H_{10}N-C(R_1)(R_2)-CH_2-N(R_3)-CH_2-C(R_1)(R_2)-NC_5H_{10}$ (II)

II	R_1	R_2	R_3	Formule	E/mm	pK_1	pK_2	pK_3	ΔpK
a	H	H	H	$C_{14}H_{29}N_3$	148-151/9	8,6	7,3	3,0	1,3
b	H	H	Ph	$C_{20}H_{33}N_3$	204-205/8	8,3	7,2	2,5	1,1
c	H	H	Bu	$C_{18}H_{37}N_3$	158-160/6	8,7	7,5	2,5	1,2
d	iPr	H	H			8,6	7,1	5,3	1,5
e	Me	Me	H	$C_{18}H_{37}N_3$	160-165/3	9,4	7,8	5,4	1,6

On pourrait opposer, à tous ces exemples, dans lesquels l'augmentation du ΔpK par les radicaux substituants est faible, la valeur élevée du ΔpK de la 1.2-diphényléthylènediamine *racémique* (I *g*). Dans ce composé l'augmentation du ΔpK, due à la présence des groupements phényles, est plus considérable que dans le composé *méso* (I *h*) correspondant. Dans ce dernier l'influence de ces groupements est comparable à celle des radicaux méthyles ou d'autres radicaux aliphatiques [3].

L'examen des modèles atomiques (Stuart) de ces composés diastéréoisomères montre que le ΔpK particulièrement élevé du composé (I *g*) n'est contradictoire qu'en apparence; en effet, la libre rotation des radicaux phényles n'est possible dans le composé *racémique* que si ses deux fonctions sont beaucoup plus rapprochées que celles du composé *méso*. C'est pourquoi le ΔpK du *racémique* (I *g*) est plus grand que celui du *méso* (I *h*) [1]. Par contre, dans le cas où les deux radicaux substituants sont des méthyles de dimensions beaucoup plus faibles que celles des phényles, les deux fonctions amines peuvent occuper n'importe quelle position l'une par rapport à l'autre, indépendamment de la position relative de ces radicaux. C'est

(6) La comparaison des ΔpK de la triamine (II *a*) et de la N. N-pentaméthylène dipipéridine— dans laquelle le groupement *aza* —NH— est remplacé par un $—CH_2—$ — permet de constater que l'isostérie existant entre ces deux composés est plus parfaite que celle qui existe entre la diéthylène triamine et la pentaméthylène diamine. D'une part, parce que leurs ΔpK respectifs [1,3 et 1,6 pour les deux premiers, 0,7 et 1,3 (2) pour les seconds] sont plus rapprochés, d'autre part, parce que la fonction *aza* du composé (II *a*) est moins basique que celle de la diéthylène triamine [pK_3 respectivement 3,0 et 4,3 (2)]; elle se rapproche donc davantage d'un chaînon carboné $—CH_2—$.

pourquoi il n'existe aucune différence entre les ΔpK des 1.2-diméthyléthylènediamines *méso* (I *e*) et *racémique* (I *f*). Ces exemples montrent donc bien que le ΔpK des diamines diastéréoisomères (7) est déterminé par la loi de Bjerrum (1); en effet, aussi bien la présence de radicaux substituants que leur position relative dans l'espace n'influence considérablement le ΔpK que dans la mesure où ces radicaux modifient la distance qui sépare les deux fonctions. Il s'ensuit que la comparaison des ΔpK de différentes diamines ayant des fonctions amines de même nature peut servir en première approximation comme moyen de comparaison de la distance réelle qui sépare les deux fonctions dans ces composés. Or, une telle comparaison peut être d'une grande utilité dans la détermination des relations existant entre la structure et l'activité pharmacologique de certains composés diaminés, d'une part parce que la distance entre les fonctions peut être l'un des facteurs responsables de l'activité pharmacologique envisagée, d'autre part parce que la comparaison des distances interatomiques dans différentes molécules peut confirmer ou infirmer l'existence de certaines analogies structurales (par exemple cycles potentiels) que les schémas atomiques ne permettent pas d'établir avec certitude.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action des échangeurs d'ions sur la condensation du benzaldéhyde avec les aldéhydes aliphatiques.* Note de M. **Georges Durr**, présentée par M. Marcel Delépine.

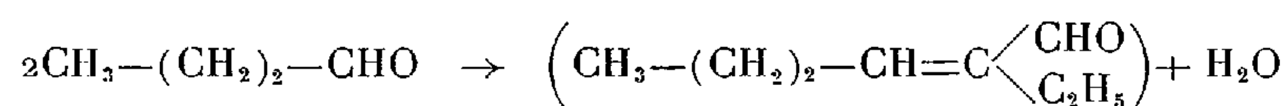
Dans cette Note, l'auteur étudie en parallèle l'action des échangeurs d'anions et de cations sur la condensation du benzaldéhyde avec les aldéhydes aliphatiques et constate que les échangeurs d'anions catalysent surtout la condensation des aldéhydes aliphatiques sur eux-mêmes, tandis que les échangeurs de cations catalysent à la fois les deux genres de condensations.

Comme suite aux études précédemment parues sur les aldéhydes aliphatiques (1) nous avons étendu nos recherches à la condensation du benzaldéhyde.

I *Benzaldéhyde et n-butanal.*

Les possibilités de réaction sont les suivantes :

Crotonisation du *n*-butanal sur lui-même pour donner l'éthyl-2-héxène-2-al

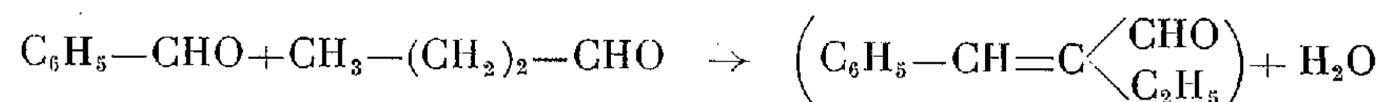


$$2CH_3-(CH_2)_2-CHO \rightarrow \left(CH_3-(CH_2)_2-CH=C\begin{matrix}CHO\\C_2H_5\end{matrix}\right) + H_2O$$

(7) On peut rapprocher cette constatation de celle de Bode et Paterson, *Ber. deutsch. Chem. Ges.*, 71 B, 1938, p. 871.

(1) *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 1038 et p. 1314.

Crotonisation du *n*-butanal avec le benzaldéhyde pour donner l'aldéhyde éthyl-cinnamique



$$C_6H_5-CHO+CH_3-(CH_2)_2-CHO \rightarrow \left(C_6H_5-CH=C\begin{matrix}\diagup CHO\\ \diagdown C_2H_5\end{matrix}\right)+H_2O$$

De plus nous avons remarqué la formation d'une petite quantité d'acide benzoïque; nous avons vérifié que cet acide ne provient pas d'une réaction de Cannizaro catalysée par l'échangeur



$$2\,C_6H_5-CHO+H_2O \rightarrow C_6H_5-COOH+C_6H_5-CH_2OH$$

car il ne nous a pas été possible de mettre en évidence la formation d'alcool benzylique.

Dans une première série d'expériences, nous avons fait réagir *l'échangeur de cations* Amberlite IR-120 (résine sulfonée) sur un mélange de *n*-butanal et de benzaldéhyde. Il se forme surtout de l'éthyl-2-héxène-2-al et de l'acide benzoïque; le benzaldéhyde n'est pas entré en réaction. Nous avons alors modifié le dispositif expérimental en introduisant le *n*-butanal goutte à goutte dans le mélange échangeur + benzaldéhyde chauffé à température convenable (135-140° C).

Par distillation fractionnée on recueille très peu de butanal résiduel, puis un mélange passant entre 165 et 185° qui, traité de nouveau avec soin, nous a permis de séparer de l'éthyl-2-hexène-2-al (172-174°) et le benzaldéhyde résiduel.

Le reste est fractionné sous un vide de 5 mm et donne une huile jaune qui est l'aldéhyde éthyl-cinnamique $\left(C_6H_5-CH=C\begin{matrix}\diagup CHO\\ \diagdown C_2H_5\end{matrix}\right)$.

Cette huile laisse déposer un précipité blanc pâteux soluble dans une solution de carbonate de Na; un traitement par un acide minéral fort le reprécipite de la solution aqueuse, ce qui permet de l'identifier : c'est l'acide benzoïque.

Résultats obtenus à partir de 100 g de butanal, 100 g de benzaldéhyde et 10 g de IRC-120 :

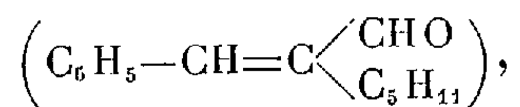
Éthyl-2-hexène-2-al	30 g
É 172-174°; n_D^{20} 1,468.	
Aldéhyde éthyl-cinnamique	25 g
$É_5$ 125-127°; n_D^{20} 1,578.	

Les mêmes essais ont été repris avec *un échangeur d'anions* (Amberlite IR-4 B, échangeur aminé). Dans ce cas il se forme une quantité beaucoup plus abondante d'éthyl-2-hexène-2-al et très peu d'aldéhyde éthyl-cinnamique.

100 g de butanal, 100 g de benzaldéhyde et 10 g de IR-4 B, traité dans les mêmes conditions que précédemment, ont donné :

Éthyl-2-hexène-2-al	48 g
Aldéhyde éthyl-cinnamique	8 g

2. *Benzaldéhyde et n-heptanal* (*œnanthol*). — Par analogie avec le cas précédent, les deux réactions principales possibles sont : la formation d'œnanthylidène-œnanthol et celle de l'aldéhyde α amyl-cinnamique



il y a également formation d'acide benzoïque comme réaction secondaire.

Avec l'*échangeur de cations* IRC-120 on obtient un mélange d'œnanthylidène-œnanthol et d'aldéhyde α amyl-cinnamique.

100 g d'œnanthol, 100 g de benzaldéhyde et 10 g de IRC-120 ont donné :

Œnanthylidène-œnanthol	25 g
Aldéhyde α amyl-cinnamique	26 g

L'échangeur d'anions IR-4B dans les mêmes conditions a donné surtout de l'œnanthylidène-œnanthol avec très peu d'aldéhyde α amyl-cinnamique :

Œnanthylidène-œnanthol	45 g
É 279-280°; n_D^{20} 1,462	
Aldéhyde α amyl-cinnamique	5 g
$É_2$ 138-140°; n_D^{20} 1,539	

L'indice de l'aldéhyde α amyl-cinnamique pur est n_D^{20} 1,552, ce qui montre que, malgré plusieurs distillations fractionnées successives, nous n'avons pu réaliser une séparation parfaite des deux constituants du mélange.

Conclusion. — Les échangeurs d'anions sont en général de bons catalyseurs de condensation pour les aldéhydes aliphatiques; ils ne catalysent que très difficilement la condensation des aldéhydes aliphatiques avec le benzaldéhyde.

Les échangeurs de cations forts (sulfonés) catalysent facilement les deux genres de condensations.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Coloration des hydrocarbures à noyaux benzéniques condensés.* Note de MM. **Ernest Cerutti** et **Joseph Martinet**, présentée par M. Charles Dufraisse.

Il est possible de trouver certaines règles, que nous présenterons comme empiriques, permettant de rendre compte de la coloration des hydrocarbures à noyaux benzéniques condensés.

Première règle. — De deux carbures isomères c'est celui auquel on peut attribuer le plus grand nombre K de formes de Kékulé qui absorbe les radiations de longueur d'onde les plus faibles. Ainsi, on peut placer les doubles liaisons de quatre manières différentes dans l'anthracène et de cinq dans le phénanthrène. Alors que l'anthracène absorbe à 3700 Å, le phénanthrène ne le fait qu'à 3400 Å.

Pour illustrer cette règle, nous pourrons citer la série des hydrocarbures isomères à cinq noyaux accolés en $C_{22}H_{14}$.

Pentacène.	K.	Couleur.	λ.	Solvant.
Pentacène........................	6	bleu violet	5 800 Å	pyridine
Benzo-1.2 naphtacène..........	9	jaune d'or	4 525	benzène
Naphto-2'.3'-1.2 anthracène	10	jaune verdâtre	4 230	benzène
Naphto-2'.1'-1.2 anthracène	11	jaune verdâtre	3 900	benzène
Naphto-1'.2'-1.2 anthracène	11	jaunâtre	–	–
Dibenzo-1.2-7.8 anthracène.....	12	jaune verdâtre	3 510	benzène
Dibenzo-1.2-5.6 anthracène.....	12	incolore	3 510	benzène
Dibenzo-1.2-3.4 anthracène.....	13	incolore	3 440	benzène
Dibenzo-1.2-5.6 phénanthrène...	13	incolore	–	–
Dibenzo-3.4-5.6 phénanthrène...	13	incolore	–	–
Picène.........................	13	incolore	3 750	–
Tribenzo-naphtalène	14	incolore	–	–

On retrouverait la même loi lorsque les noyaux, au lieu d'être simplement accolés, sont insérés les uns dans les autres.

Deuxième règle. — De deux hydrocarbures possédant le même nombre de noyaux aromatiques (et le même nombre de formes de Kékulé pour tenir compte de la première règle) c'est celui qui renferme le plus de doubles liaisons qui est le plus profondément coloré.

Si, à un carbure aromatique, on accole par un côté un nouveau noyau benzénique, on introduit deux doubles liaisons. Mais si on insère le nouveau noyau dans un angle rentrant du carbure initial, on apporte seulement 1,5 doubles liaisons, c'est-à-dire trois doubles liaisons pour deux noyaux ajoutés. On ne peut naturellement jamais introduire un seul noyau dans cette position. Le pyrène, par exemple, bien que renfermant quatre noyaux, contient une double liaison de moins que le benzo-1.2 anthracène ou le naphtacène. On augmente encore moins le nombre des doubles liaisons si on ferme un noyau possédant déjà trois côtés dans le carbure initial. L'introduction de ce noyau n'apportera qu'une seule double liaison. Il en est ainsi par exemple quand on passe du phénanthrène au pyrène.

Ces modes d'annelation doivent être de moins en moins favorables à la coloration. Dans le tableau suivant nous considérerons des hydrocarbures possédant le même nombre de noyaux et le même nombre de formes de Kékulé mais des modes d'annelation différents.

Benzo-1.2 naphtacène..........	9	jaune d'or	4 525 Å	benzène
Benzo-3.4 pyrène..............	9	jaune pâle	4 070	benzène
Dibenzo-1.2-8.9 pentacène	20	rouge	5 230	benzène
Coronène......................	20	jaune	4 280	alcool

Ces règles, qui peuvent se vérifier expérimentalement sur bien d'autres exemples, paraissent théoriquement assez naturelles. Plus la résonance électro-

nique est importante pour une molécule, plus les atomes se trouvent resserrés, plus leurs liaisons sont fortes et moins les électrons sont libres pour donner des formes excitées, formes auxquelles on attribue la coloration. Si l'on veut calculer grossièrement la valeur de l'énergie de résonance, on peut appliquer une règle simple mais approchée utilisée par Pauling. De deux isomères c'est celui qui possède le plus grand nombre de formes de Kékulè qui a la résonance la plus forte. Or, c'est justement celui qui, dans la série qui nous occupe, absorbe le plus loin de l'extrémité rouge du spectre. D'autre part, les formes excitées doivent être d'autant plus faciles à obtenir que les électrons π sont plus nombreux, c'est-à-dire que le nombre des doubles liaisons est plus grand, cela par rapport au nombre de noyaux. C'est justement ce qu'exprime la seconde règle.

Parmi presque cent hydrocarbures examinés, nous n'avons constaté qu'une anomalie sérieuse, celle des deux dibenzo-coronènes qui diffèrent par l'insertion, dans la formule du coronène, de deux noyaux benzéniques dans deux angles rentrant, soit diamétralement opposés, soit voisins. Le premier est rouge et possède 20 formes de Kékulè alors que le second est également rouge mais en possède 30. La couleur du premier de ces isomères paraît anormale si on la compare à l'ensemble des hydrocarbures : n'ayant que 20 formes il devrait être plus profondément coloré.

D'autres facteurs interviennent certainement pour influencer la couleur des hydrocarbures. On pourrait penser tout d'abord à l'influence de la longueur de l'oscillateur ou à celle du nombre des voies de passage pour les électrons. Le picène est plus allongé que le dibenzo-1.2-3.4 anthracène, sa bande est à 3 750 Å au lieu de 3 440 Å, le nombre des formes de Kékulè étant de 13 pour l'un et l'autre de ces hydrocarbures. En ce qui concerne le nombre des voies de passage pour les électrons, on pourrait remarquer que le dibenzo-1.2-11.12 pérylène et le mésonaphtodianthrène, qui ont chacun 16 formes de Kékulè sont, le premier violet rouge, le second bleu foncé.

Toutefois, pour ces deux dernières influences, qui ne sont peut-être pas les seules à considérer, les exemples sont rares, généralement peu significatifs et les exceptions assez fréquentes.

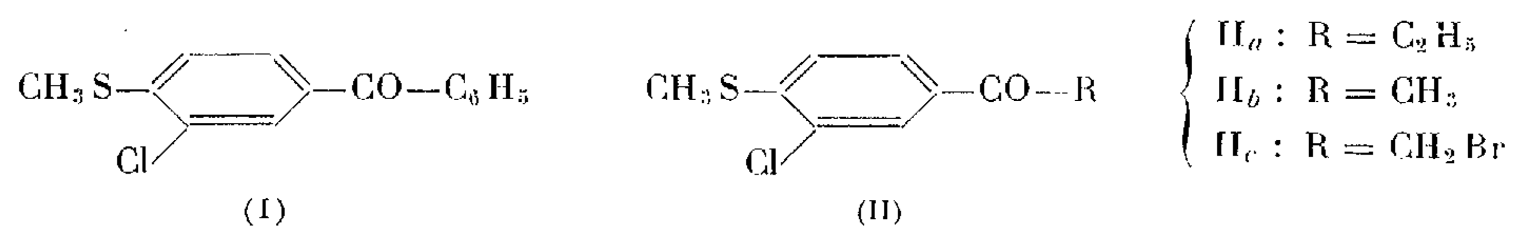
CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse dans la série des dérivés du thioanisole.* Note de M[lle] **Vo-Thi Tri-Tuc** et M. **Nguyên-Hoán**, présentée par M. Charles Dufraisse.

Les auteurs décrivent la synthèse de quelques dérivés du thioanisole en vue d'études pharmacodynamiques.

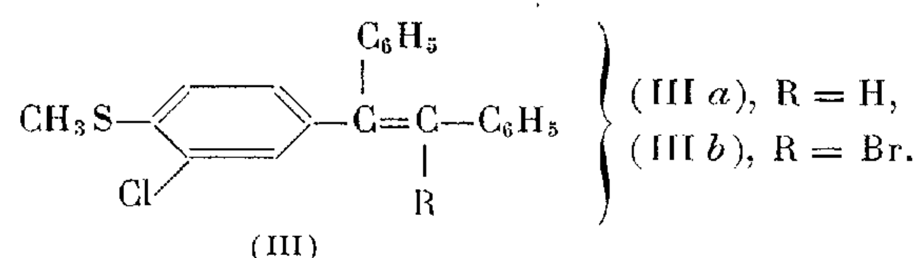
Dans le but de rechercher des substances pouvant éventuellement présenter un pouvoir inhibiteur vis-à-vis des secrétions gonadotrope et thyréotrope de

l'hypophyse, nous avons fait la synthèse des analogues à la fois soufrés et chlorés de l'hexanœstrol et de l'α.β.β-triphényléthylène.

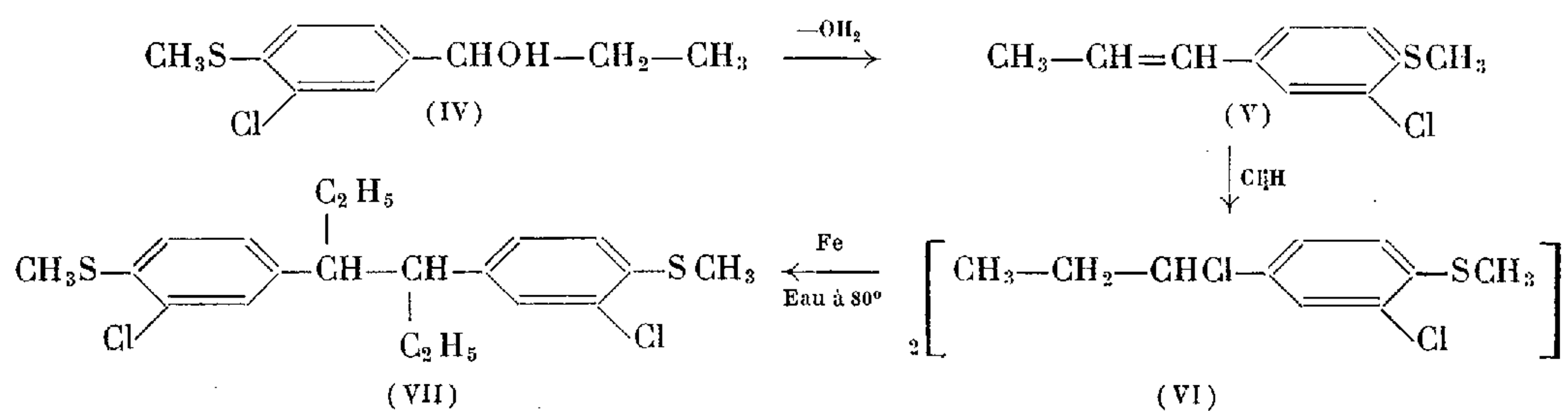
L'éther méthylique du chloro-2 thiophénol ([1]) donne avec le chlorure de benzoyle la méthylmercapto-4 chloro-3 benzophénone (I), $É_{18}$ 252°; F 102°.



L'action du chlorure de benzylmagnésium sur (I) conduit au β-(méthylmercapto-4 chloro-3) phényl α.β-diphényléthylène (III_a), $É_{18}$ = 275-285°; F 98°. La bromuration de III_a, conduit à l'α-bromo β-(méthylmercapto-4 chloro-3) phényl α.β-diphényléthyléne (III_b) F. 116°.



Avec le chlorure de propionyle, le chloro-2 thioanisole donne la méthylmercapto-4 chloro-3 propiophénone (II *a*) $É_{18}$ 201°, F 82°. Cette cétone a pu être réduite par l'isopropylate d'Al en (α-hydroxypropyl)-4 chloro-2 thioanisole (IV) qui déshydraté, se transforme en propényl-4 chloro-2 thioanisole [(V), $É_{15}$ 160°, n^{19} 1,5939]. L'action de ClH sur (V) conduit à l'(α-chloropropyl)-4 chloro-2 thioanisole (VI). Le Fe réduit par l'hydrogène réagit sur deux molécules de (VI) en milieu aqueux à 80° ([2]) fournit le 3.4 *bis*-(méthylmercapto-4′ chloro-3′ phényl) hexane (VIII), $É_{18}$ 260-280°. Une partie du distillat cristallise

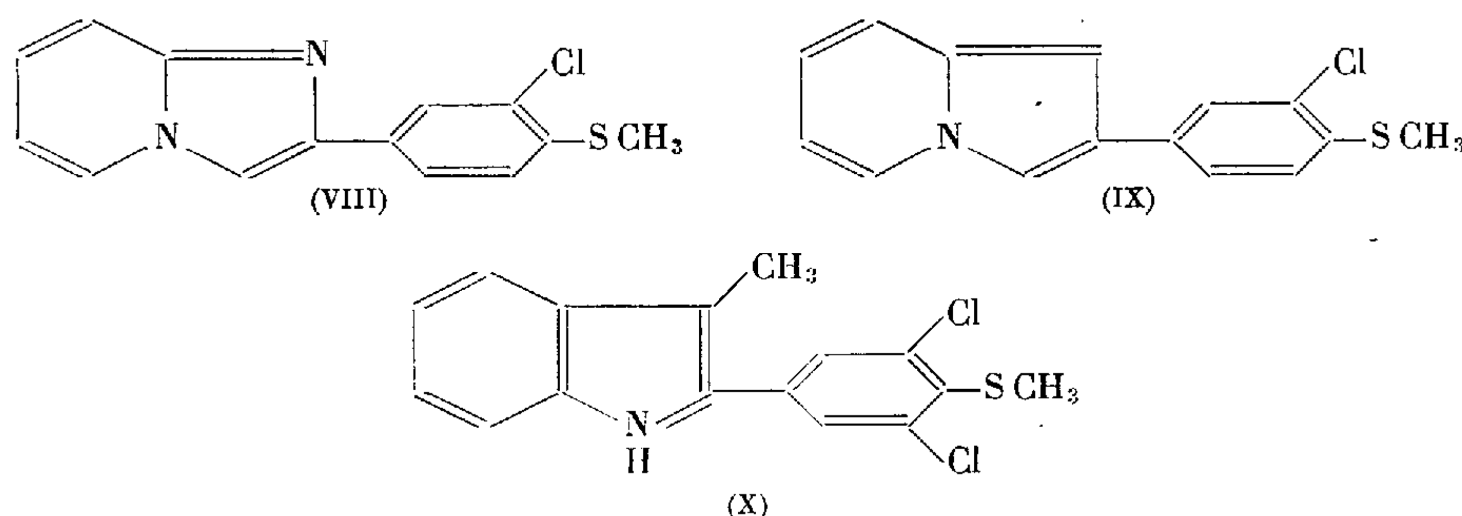


de l'éthanol en cristaux incolores, F 159°. C'est la forme *méso* de (VII). Une deuxième partie cristallise de l'éthanol en microcristaux incolores, F 94°, C'est un mélange des deux diastéréoisomères.

Le chloro-2 thioanisole donne avec le chlorure d'acétyle la méthylmercapto-4 chloro-3 acétophénone (II *b*), $É_{18}$ 190-192°; F 51°, que le Br peut transformer en dérivé ω-bromé (II *c*), F 86°.

([1]) Daccomo, *J.* 1891, p. 1377.
([2]) Ng Hoán et Buu-Hoï, *J. org. Chem.*, 14, 1949, p. 1023.

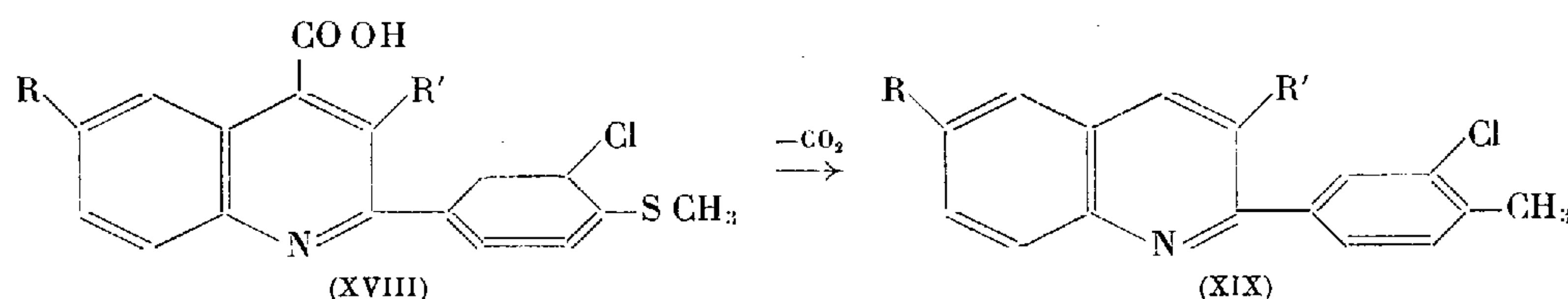
L'ω-bromométhylmercapto-4 chloro-3 acétophénone traité par l'amino-2 pyridine ([3]) conduit au (méthylmercapto-4′ chloro-3′ phényl)-2 pyrimidazole (VIII), F 179°.



Ce même dérivé ω-bromé, traité par l'α-picoline ([4]), conduit à la (méthylmercapto-4′ chloro-3′ phényl)-2 pyrrocoline (IX), F 194°. La phénylhydrazone de (II*a*) cyclisée par ClH ([5]) engendre le (méthylmercapto-4′ chloro-3′ phényl)-2 méthyl-3 indole (X), F 158°.

Notons aussi que les différents aldéhydes forment avec (II*b*) des chalcones bien cristallisées : Benzal (méthylmercapto-4 chloro-3) acétophénone $C_{16}H_{13}ClOS$, (XI), F 120°; *p*-anisal $C_{17}H_{15}ClO_2S$, (XII), F 101°; diméthoxy-3.4 benzal $C_{18}H_{17}ClO_3S$, (XIII), F 133°; pipéronal $C_{17}H_{13}ClO_3S$, (XIV), F 173°; *p*-diméthylaminobenzal $C_{18}H_{18}ClNOS$, (XV), F 114°; α-thénal $C_{14}H_{11}ClOS_2$ (XVI), F 124°; α-(chloro-5) thénal $C_{14}H_{10}Cl_2OS_2$, (XVII), F 85°.

Enfin, opposées à l'isatine, à la méthyl-5 isatine, à la chloro-5 isatine et à la bromo-5 isatine en présence de KOH, (II*a*) et (II*b*) donnent les acides cinchoniniques suivants : (XVIII)



(XVIII*a*) R = H, R′ = H ; $C_{17}H_{12}O_2ClNS$; F 264°. (XVIII*b*) R = CH_3, R′ = H : $C_{18}H_{14}O_2ClNS$; F 254°. (XVIII*c*) R = Cl, R′ = H : $C_{17}H_{11}O_2Cl_2NS$; F 215°. (XVIII*d*) R = Br, R′ = H : $C_{17}H_{11}O_2BrClNS$; F 254°. (XVIII*e*) R = H, R′ = CH_3 : $C_{18}H_{14}O_2ClNS$; F 301°. (XVIII*f*) R = Cl, R′ = CH_3 : $C_{18}H_{13}O_2Cl_2NS$; F > 320°. (XVIII*g*) R = Br, R′ = CH_3 : $C_{18}H_{13}O_2BrClNS$; F > 320°.

La pyrolyse de ces acides fournit les quinoléines correspondantes : (XIX).

(XIX*a*) R = H, R′ = H : $C_{16}H_{12}ClNS$; F 102°. (XIX*b*) R = CH_3, R′ = H : $C_{17}H_{14}ClNS$; F 116°. (XIX*c*) R Cl, R′ = H : $C_{16}H_{11}Cl_2NS$; F 124°. (XIX*d*) R = Br, R′ = H : $C_{16}H_{11}BrClNS$; F 145°. (XIX*e*) R = H, R′ = CH_3 : $C_{17}H_{14}ClNS$; F 84°. (XIX*f*) R = Cl, R′ = CH_3 : $C_{17}H_{13}Cl_2NS$; F 135°. (XIX*g*) R = Br, R′ = CH_3 : $C_{17}H_{13}BrClNS$; F 182°

([3]) Tschitschibabine, *Ber.*, 60, 1927, p. 1607.

([4]) Tschitschibabine, *Ber.*, 58, 1925, p. 1704. Tschitschibabine et Plaschenkowa, *Ber.*, 64, 1931, p. 2842.

([5]) *Voir* H. Meyer, *Synthese der Kohlenstoffverbindungen*, II, Wien, 1940, p. 499.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action de l'acide periodique sur les composés organiques : cas singulier de l'acide glycolique.* Note de MM. **Paul Fleury**, **Jean Courtois**, **Roland Perlès** et Mme **Léa Le Dizet**, présentée par M. Maurice Javillier.

L'étude systématique de l'action de l'acide periodique sur l'acide glycolique en milieu acide, à l'obscurité, entre 0 et 100°, qui conduit exclusivement à l'aldéhyde formique, à l'acide formique et au gaz carbonique, révèle des variations très complexes dans les proportions relatives de ces trois corps, qui peuvent s'expliquer par l'intervention simultanée d'au moins trois réactions différentes.

L'intérêt suscité par l'acide periodique (PI) en analyse organique résulte principalement du fait que son activité ne se manifesterait que par une réaction *unique* qui fondamentalement consiste en une rupture oxydative de la liaison carbonée, lorsque certaines fonctions sont supportées par 2 carbones voisins.

Nous avons été amenés à étudier de près l'action de ce réactif sur l'acide glycolique (AG) car, de ce point de vue, elle nous a paru présenter des caractères anormaux.

Cette étude avait déjà été commencée dans notre laboratoire par Mme Fiévet-Guinard [1] et nous avons pu confirmer, tout au moins qualitativement, la plupart de ses résultats.

La réaction est caractérisée par sa lenteur (l'oxydation totale à 15-18° par un excès de PI demande plusieurs mois). Elle est extrêmement sensible à la température. De plus, même en milieu acide (pH 1,5 à 2,0) elle se montre également sensible à la lumière. Aussi, chaque série d'expériences en fonction du temps a-t-elle été maintenue à une température constante et à l'obscurité.

Au point de vue qualitatif, les produits de la réaction, dans nos conditions opératoires, sont exclusivement l'aldéhyde formique, l'acide formique et le gaz carbonique, quelle que soit la température à laquelle on opère (depuis 3 à 5° jusqu'à 100°). Par contre, la proportion relative de ces composés varie très nettement selon la température à laquelle est conduite l'oxydation, l'aldéhyde formique étant d'autant plus abondant que celle-là est plus élevée et la proportion de l'acide formique variant assez sensiblement en sens inverse. Comme, pour diverses raisons, il nous paraît impossible d'attribuer cette particularité remarquable à une oxydation du méthanal en acide formique, nous sommes amenés à admettre que nos résultats expérimentaux proviennent de la superposition de deux réactions, l'une normale (Réaction 1), c'est-à-dire telle qu'elle peut être prévue par les schémas proposés par deux d'entre nous précé-

---

[1] *Thèse Doct. Univ. (Pharm.)*, Paris, 1945.

demment ([2]), l'autre traduisant une suroxydation en faisant intervenir non plus une seule mais deux molécules de PI (Réaction 2).

Réaction 1 :



$$CH_2OH-COOH + O = HCOH + CO_2 + H_2O;$$

Réaction 2 :

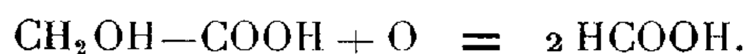


$$CH_2OH-COOH + 2O = HCOOH + CO_2 + H_2O.$$

Pour contrôler l'hypothèse précédente, nous avons comparé la consommation globale de PI observée directement dans nos expériences à celle qu'il est possible de calculer à partir des quantités de PI théoriquement nécessaires pour justifier la formation des quantités de méthanal et d'acide formique trouvées dans ces mêmes expériences. Ce calcul admet que la molécule de méthanal exige, selon la réaction 1, la consommation d'une molécule de PI, tandis que celle d'acide formique demande, selon la réaction 2, deux molécules de PI. Cette comparaison nous a révélé un fait inattendu : pour tous les cas, dans la phase du début de l'oxydation, la réaction consomme *moins* de PI que ne le font prévoir les quantités de méthanal et d'acide formique produites réellement.

Nous avons alors émis l'hypothèse de l'intervention d'une troisième réaction qui, tout en donnant de l'acide formique, ne consommerait qu'une molécule de PI :

Réaction 3 :



$$CH_2OH-COOH + O = 2\,HCOOH.$$

Nous avons alors calculé la consommation théorique de PI en admettant que l'acide formique pourrait être produit par ce mécanisme qui, pour une molécule d'acide formique, n'exige qu'une demi-molécule de PI. Nous avons constaté alors que les valeurs ainsi calculées étaient *inférieures* aux valeurs expérimentales et que ces dernières venaient s'*intercaler entre les deux valeurs calculées,* comme si la réaction 3 intervenait pour une part dans la formation de l'acide formique.

Pour étayer cette interprétation, on a vérifié deux des conséquences de l'intervention de la réaction 3. La comparaison de la réaction 3 avec les deux autres montre que seule celle-là doit provoquer une augmentation d'acidité (la molécule d'AG disparue est remplacée par deux molécules d'acide formique), tandis que (on ne tient pas compte de CO_2 qui peut être facilement éliminé), la réaction 2 a lieu sans changement d'acidité, puisque AG consommé est remplacé molécule à molécule par l'acide formique. Quant à la réaction 1, elle se manifeste par une diminution d'acidité puisque AG est remplacé par le méthanal avec élimination de CO_2.

([2]) P. Fleury et J. Courtois, in *Mécanisme de l'Oxydation,* 8e Conseil de Chimie Solvay, Bruxelles, 1951.

Si on se livre à une comparaison analogue en ce qui concerne la formation de CO_2, on voit que, seule également, la réaction 3 a lieu sans dégagement de CO_2; dans les deux autres, le carboxyle de AG est générateur de ce gaz.

Les valeurs expérimentales trouvées, aussi bien pour les variations d'acidité que pour la formation de CO_2, ont été comparées avec celles que l'on peut calculer en admettant l'intervention, pour l'acide formique, soit de la réaction 2, soit de la réaction 3. Nous avons constaté alors que ces valeurs expérimentales venaient se placer *entre les deux valeurs calculées*, dans les cas précisément où la consommation de PI elle-même venait se placer aussi entre les deux valeurs respectivement calculées à partir de chacune des deux hypothèses (réaction 1 + réaction 2 et réaction 1 + réaction 3).

On est donc conduit à admettre que AG peut être attaqué simultanément selon, au moins, trois réaction différentes; mais il est important de noter que, dans chacune d'elles, on retrouve le mode d'attaque caractéristique de PI se manifestant par la rupture de la liaison carbone-carbone.

Le détail des expériences et les justifications expérimentales seront publiées dans un autre recueil, ainsi que des considérations théoriques sur le mécanisme possible de ces réactions.

CRISTALLOGRAPHIE. — *Sur une structure complexe des taches de Laue de cristaux épais.* Note (*) de MM. **Jacques Despujols** et **Pierre Lucasson**, présentée par M. Maurice de Broglie.

Dès 1913, M. de Broglie signalait que certains diagrammes de Laue étaient formés de taches striées. Pour les diagrammes par transmission, les seuls dont nous nous occuperons ici, divers auteurs ont montré que les deux composantes extrêmes *a* et *b* des taches provenaient des perturbations superficielles des faces d'entrée et de sortie du rayonnement X dans le cristal. Une troisième composante, intermédiaire, serait due, d'après Murdock, au fait que le faisceau X subit à l'intérieur du cristal une série de réflexions totales qui concentre toute l'énergie dans une bande étroite voisine d'une direction parallèle au plan réflecteur (*fig.* 1). Les expériences de Borrmann confirment cette hypothèse [1].

A l'aide d'un tube à rayons X à foyer fin dû à M. Poittevin [2], nous avons obtenu des diagrammes de cristaux de quartz épais de 3 à 12 mm. La surface d'impact du faisceau de rayons X sur le cristal avait la forme

(*) Séance du 19 octobre 1953.

(1) On trouvera la bibliographie complète de la question dans la thèse de J. Barraud (*Bull. Soc. Minér.*, 74, 1951, p. 223) et dans un article de M. von Laue (*Acta Cryst.*, 5, 1952, p. 619).

(2) *J. Phys. Rad.*, 8, 1947, p. 102.

approximative d'une ellipse ayant pour axes 0,2 et 0,5 mm. Le nombre de stries varie d'une tache à l'autre; il est de 2 ou 3 pour les cristaux les plus minces et peut aller jusqu'à 8 à 10 pour les plus épais (*fig.* 2). Les

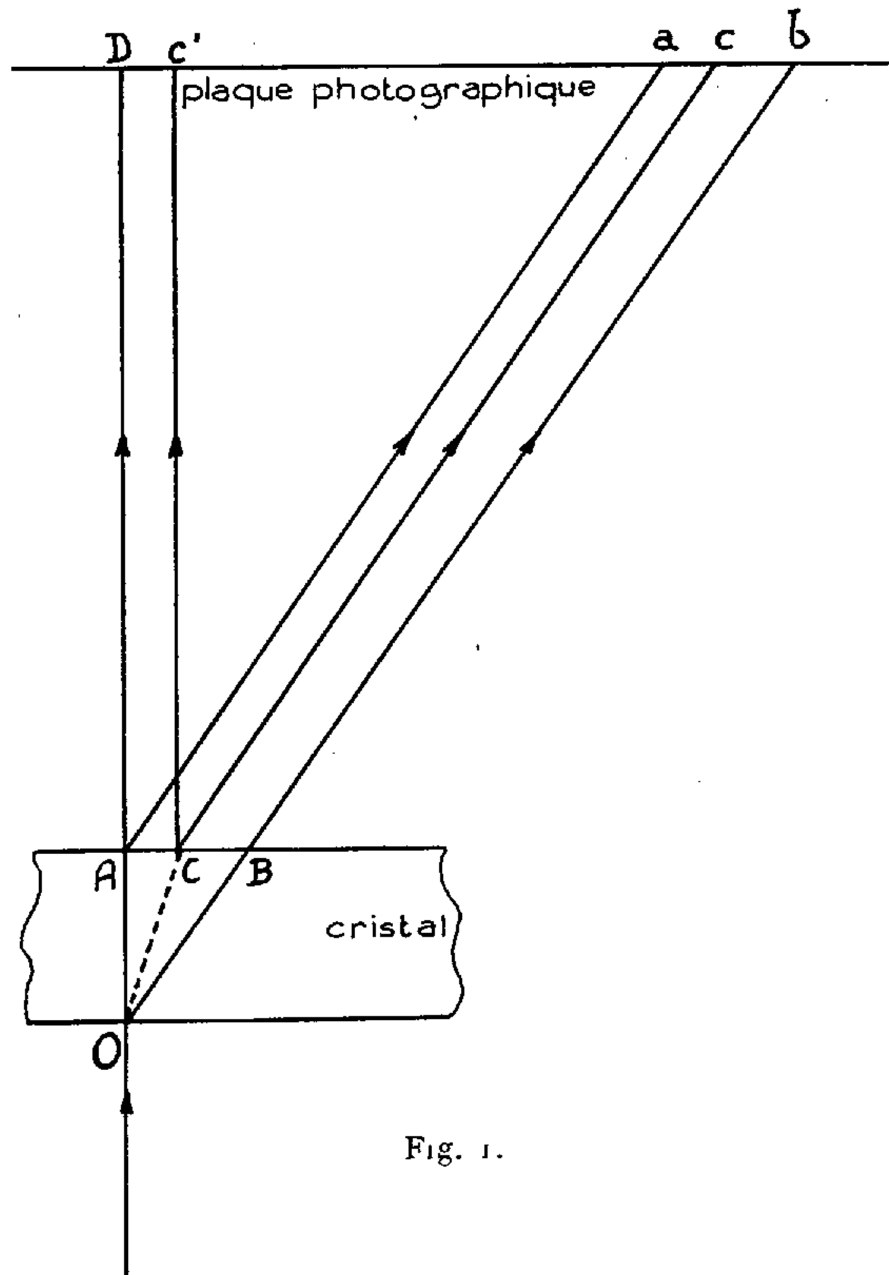


Fig. 1.

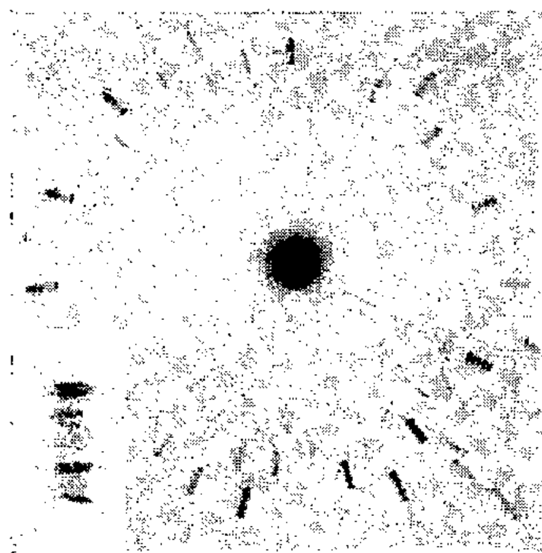


Fig. 2.

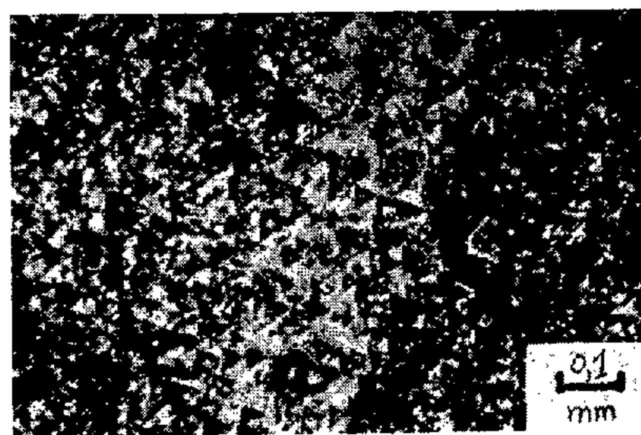


Fig. 3.

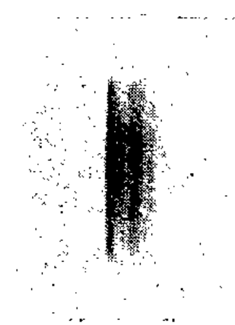


Fig. 4.

portions de quartz irradiées ne présentaient ni mâcles, ni inclusions, ni vacuoles, qui auraient évidemment donné aux taches cet aspect. Deux faits pourraient alors expliquer ce phénomène :

1° L'existence de faibles désorientations de certaines parties du cristal.

2° Une variation du pouvoir réflecteur d'un point à un autre du cristal.

Nous avons pu voir que, quand la tache d'impact du faisceau X se déplace sur le cristal, les composantes des taches de Laue se modifient de manière imprévisible.

Nous avons ensuite étudié ces cristaux par deux autres méthodes, particulièrement sensibles aux phénomènes de désorientations réticulaires :

1° La réflexion d'une raie fine, monochromatique, sur un plan réticulaire choisi (montage de H. Lambot à Liége) (3).

2° Les diagrammes de Guinier et Tennevin, employant un faisceau polychromatique, proches et focalisés, qui n'avaient été utilisés jusqu'ici que pour l'étude de cristaux minces.

L'application de ces deux méthodes d'études aux rayons X montre qu'il ne s'agit pas de désorientations réticulaires, car chaque élément de la tache de réflexion se trouve toujours à l'intérieur du contour géométrique que l'on peut lui prévoir.

Nous avons tenté de relier ces phénomènes à certains autres que nous avons observés sur ces cristaux :

L'attaque fluorhydrique d'un cristal de quartz donne à la surface un aspect moiré, légèrement strié. L'examen microscopique révèle l'existence de bandes, de largeur variable, couvertes de figures de corrosion. Les dimensions de ces figures, à peu près constantes sur chaque bande, changent de façon brusque d'une bande à l'autre (*fig.* 3).

Sous l'action de rayonnement X ou de bombardement par électrons, les cristaux de quartz noircissent plus ou moins rapidement. Leur surface présente alors des bandes d'égal noircissement, qui s'étendent en profondeur dans le cas du rayonnement X. Ces régions, quand elles coïncident avec les bandes d'attaque fluorhydrique, ce qui arrive le plus souvent, sont limitées par des plans importants : faces du prisme hexagonal ou de la pyramide. L'aspect est parfois compliqué par l'entrée en scène de deux ou de plusieurs systèmes de plans.

Nous avons disposé un cristal ne donnant lieu qu'à un seul système de « bandes », de telle sorte que celles-ci soient verticales, sur un montage de Laue focalisé (le plan de réflexion est ici horizontal); la tache obtenue est striée verticalement (*fig.* 4). Peut-on en conclure à la correspondance de ces « bandes » avec les zones d'égal pouvoir réflecteur et parler de régions plus ou moins parfaites du cristal ? Il est possible que la réalité soit beaucoup plus compliquée encore. Des études sont en cours sur des cristaux de quartz synthétiques, dont la genèse est en principe parfaitement connue, et qui présentent également ce phénomène de complexité de taches de Laue.

Signalons pour terminer que certains auteurs (4) ont trouvé dans des cristaux de quartz et de calcite une sous-structure analogue.

---

(3) H. LAMBOT et L. WASSAMILLET, *Rev. Métall.*, 1952, p. 408.

(4) G. L. ROGOSA et G. SCHWARZ, *Phys. Rev.*, 90, 1953, p. 351.

GÉOLOGIE. — *Le Précambrien III du Sarho.* Note de M. **Jean Hindermeyer**, présentée par M. Paul Fallot.

Le Précambrien III du Sarho comprend : 1° *Une série inférieure :* microdiorites, granites, microgranites et coulées rhyolitiques associées souvent plissées, dykes acides Est Nord Est-Ouest Sud-Ouest (Discordance); 2° *Une série supérieure* : dykes subméridiens et coulées rhyolitiques et andésitiques, tufs et conglomérats; monoclinale, mais cassée par des failles, amorties au cours des dépôts.

Le Précambrien III du Sarho est constitué d'un ensemble volcanique et détritique, discordant sur les restes de la chaîne du Précambrien II [formée de schistes peu métamorphiques, granites et diorites post-tectoniques (1)]; il est recouvert, en discordance plus ou moins marquée, par le Géorgien marin.

Aux coulées rhyolitiques de la base du Précambrien III est associée une venue granitique alcaline, dont j'ai signalé récemment l'existence entre la Tarhia du Dra à l'Ouest, et le Bou Gafer à l'Est (en collaboration avec E. Fauvelet pour la région de Tagmout) (2).

La suite de mes levers géologiques sur le flanc nord du Sarho central (feuille Dadès) montre l'importante extension de ces massifs granitiques tardifs, et l'existence d'un complexe de microdiorites quartziques qui se place aussi à la base du Précambrien III.

On est ainsi conduit à distinguer dans le Précambrien III du Sarho :

1° *Une série inférieure :* microdiorites quartziques et dacites, granites alcalins et leur cortège de microgranites, coulées et dykes rhyolitiques. Les laves y sont souvent assez fortement plissées (Tarhia du Dra-Tagmout). Elle n'affleure pratiquement qu'au flanc nord de la chaîne.

2° *Une série supérieure :* coulées et dykes rhyolitiques et andésitiques, tufs et brèches volcaniques, grès, pélites et conglomérats. Monoclinale, à pendage général 5 à 10° Sud, discordante sur la série inférieure, elle s'étend surtout au flanc sud du Sarho.

1. *La série inférieure.* — Outre les différents massifs de granites tardifs, et les coulées rhyolitiques associées, déjà cités précédemment (2), la série inférieure correspond dans le Sarho central à :

a. La région s'étendant, à partir de la ligne de crête J. n'Ifrachene-Isk n'Dakline-Isk n'Allah, jusqu'à la bordure nord du Sarho sur environ 20 km d'Est en Ouest et 15 km du Nord au Sud. Elle est formée du granite rose alcalin habituel, à grain plus ou moins fin, qui se digite en massifs allongés Nord Est-Sud Ouest à Est Nord Est-Ouest Sud Ouest,

(1) J. Hindermeyer, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 921.

(2) *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 2626.

enveloppés de microgranites (souvent à micropegmatite) et de rhyolites. Un bel exemple de ces « carapaces » microgranitiques et rhyolitiques successives apparaît à 10 km au Sud-Est de Bou Maln du Dadès. Ces granites tardifs ne donnent pas de métamorphisme de contact dans les schistes du Précambrien II.

b. Le massif du J. Bourbarouk *s. l*, s'allongeant sur 15 km Nord Ouest-Sud Est depuis le Sud-Ouest d'Imiter, est constitué d'une microdiorite quartzique (andésine-oligoclase très séricitisé, quartz en phénocristaux à bords corrodés, biotite chloritisée et augite rares; pâte holocristalline). Il présente localement sur ses bordures des zones effusives : dacites de même composition que la microdiorite, mais à pâte fluidale.

A l'Ouest, ce massif microdioritique recoupe perpendiculairement les schistes du Précambrien II, orientés Nord Est-Sud Ouest dont il renferme des enclaves. A l'Est (Oued Ikkis) des dacites de sa bordure recoupent les granodiorites du Précambrien II. Au Sud et au Nord, il est traversé par un complexe de granites, microgranites et rhyolites appartenant également à la série inférieure. Ces *microdiorites* et *dacites* se placeraient donc, au moins dans le Sarho central, à la *base de la série inférieure* du Précambrien III.

c. Un puissant faisceau Est Nord Est-Ouest Sud Ouest de dykes rhyolitiques et microgranitiques, qui part des microgranites encaissés dans les microdiorites du Sud du J. Bourbarouk *s. l.*, traverse vers l'Ouest les schistes (Tizi n'Talougout) et les granodiorites (Bou Chiff) du Précambrien II, et se perd dans les rhyolites enveloppant le flanc nord du granite tardif de l'Isk n'Allah.

2. *La série supérieure*. — *a*. Très complète sur le flanc sud du Sarho central, dont elle forme en partie la surface structurale, elle comprend de la base au sommet (puissance totale : 500 à 700 m), entre la ligne de crête au Nord, et les entablements du Géorgien au Sud :

1° Conglomérats à éléments de granodiorite du Précambrien II (5 à 15 m), puis complexe de coulées de rhyolites souvent fluidales (200 à 300 m) (J. Tasrerkist, J. Fengour, Zaker), alimentées dans la région d'Iknioun par des *dykes rhyolitiques et microgranitiques* Nord Nord Ouest-Sud Sud Est; coulées d'andésite du J. Moudou, alimentées par un faisceau serré de *dykes andésitiques sub-méridiens* entre le Tizi n'Taïfest et le P. C. Catroux (Ravinement).

2° Tuf rhyolitique du Tizi n'Tazazert; complexe de tufs et brèches volcaniques (70 à 90 m) où s'intercale au moins une coulée rhyolitique (10-15 m). (*Ravinement*).

3° Premier niveau de conglomérats à éléments volcaniques peu roulés, séparés en trois termes par de minces coulées d'une andésite bulleuse (100 à 150 m).

4° Coulée d'andésite bulleuse et pélites (40 m).

5° Coulée ryolitique supérieure à cavités myarolitiques remplies de quartz (10-15 m).

6° Coulée d'andésite bulleuse (5-10), pélites (10-15 m). (*Ravinement*.)

7° Deuxième niveau de conglomérats à éléments volcaniques (75-100 m), mieux calibrés et roulés à la partie supérieure.

Le conglomérat de base du Géorgien recouvre les conglomérats puis, vers l'Est, directement les termes inférieurs de la coupe précédente.

b. Dans le Sarho occidental, au flanc sud du graben de Tagmout, se retrouve la même coupe, avec des variations d'épaisseur : amenuisement des termes 1° et 7°, développement de la coulée rhyolitique supérieure 5°. L'immense champ de dykes acides sub-méridiens de la région de Bouskour aurait alimenté, dans cette zone ouest, les coulées rhyolitiques de la série supérieure.

Les termes inférieurs (1°, 2°, 3°) de cette série ont été cassés par des failles qui demeurèrent longtemps vivantes et s'amortirent graduellement lors du dépôt des termes supérieurs. Leurs directions dominantes sont d'une part sub-méridienne, d'autre part Est Nord Est-Ouest Sud Ouest, direction structurale privilégiée depuis le Précambrien II (1) et qui marque aussi les principaux accidents post-cambriens du Sarho.

BIOCHIMIE VÉGÉTALE. — *Différentes substances de croissance décelées dans l'extrait laiteux de graines de maïs et étudiées sur cultures* in vitro *de tissus de tubercules de Topinambour.* Note de MM. **Georges Netien** et **Gildas Beauchesne**, présentée par M. Maurice Javillier.

Poursuivant nos recherches sur les substances biologiquement actives présentes dans un extrait de graines de maïs immaturés (1), (2), (3) (4), à l'aide de cultures de tissus de tubercule de Topinambour, nous avons fait les constatations suivantes :

1. Thermostabilité. — Nos expériences confirment la présence dans l'extrait de maïs d'une substance active thermostable, mais nous obligent à introduire un correctif. Nous avons comparé l'action de l'extrait de maïs filtré sur bougie Chamberland et introduit dans des milieux de culture stérilisés à part : 1° à l'action de l'extrait stérilisé à 120° avec les milieux; 2° à celle de l'extrait ayant subi deux stérilisations successives à 120°, l'une seul, l'autre avec les milieux où il avait été introduit par la suite. Le tableau rassemble les résultats rapportés à 1000 mg de culture initiale.

L'activité de l'extrait ayant subi la double stérilisation n'est plus qu'à 43 % environ, de celle de l'extrait non stérilisé à l'autoclave. Cette diminution ne peut être attribuée à une libération massive d'auxines, qui atteindrait alors des concentrations inhibitrices pour la croissance des tissus cultivés.

(1) G. Netien, G. Beauchesne et Ch. Mentzer, *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 92.
(2) G. Netien et G. Beauchesne, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 1306.
(3) G. Beauchesne et G. Netien, *C. R. Soc. Biol.*, 146, 1952, p. 1342-1343.
(4) G. Netien et G. Beauchesne, *Congrès International de Biochimie*, 1952, résumé dans *Bull. Soc. Ch. Biol.*, 35, 1953, p. 177.

Témoins	Sans acide β-indolacétique 1 500		Avec acide β-indolacétique 3 700
Extrait de maïs à	Sur bougie.	Stérilisé avec les milieux.	Ayant subi deux stérilisations.
5 %	9 900	9 500	–
10 »	13 500	10 500	5 600-6 000
25 »	–	11 500	6 500-7 000

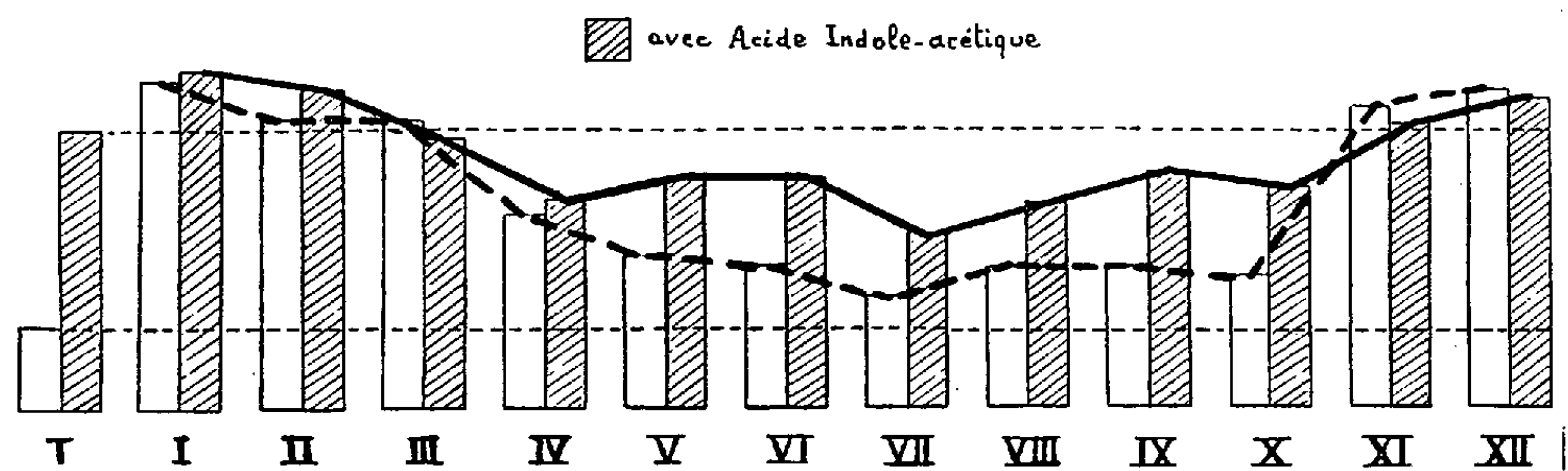
En effet, dans ce cas, si les autres substances actives n'étaient pas modifiées par la chaleur, le maximum d'activité devrait se déplacer vers les concentrations plus faibles, or il n'en est rien ! Ceci permet les hypothèses suivantes : dans l'extrait de maïs étudié 1° le (ou les) facteurs responsables de l'activité constatée par ailleurs, n'a (ou n'ont) qu'une thermostabilité relative; 2° s'il y a plusieurs facteurs, l'un ou l'autre est détruit par la chaleur en totalité ou en partie; 3° enfin, il pourrait y avoir libération d'une substance inhibitrice. Il y a une libération d'auxines; toutefois, des dosages approximatifs de ces substances dans un extrait stérilisé deux fois à 120°, nous permettent d'affirmer qu'elles n'atteignent pas une concentration inhibitrice dans nos milieux, même à 25 %.

2. MISE EN ÉVIDENCE DE DIFFÉRENTS FACTEURS ACTIFS. — A. *Présence de l'acide β-indolacétique.* — Par entraînement continu à l'éther sulfurique, nous avons extrait les « auxines » du « lait de maïs ». La solution éthérée a été chromatographiée sur bande de papier (solvant : N-butanol-eau-NH_3) L'acide β-indolacétique a été caractérisé par $FeCl_3$ en milieu acétique. Un témoin donnait les mêmes réactions au même Rf. *Avec la ninhydrine,* la même solution éthérée donne une réaction très fortement positive. En ultraviolet il apparaît une intense fluorescence bleue de Rf plus faible que l'acide β-indolacétique dans notre solvant. Deux autres zones de fluorescence bleu-violet et vert jaunâtre se situent en arrière de la précédente. Notons que le « lait de maïs », traité à l'éther perd une part de son activité, que l'adjonction d'auxine ne lui rend pas : l'éther entraîne des acides aminés et peut-être d'autres substances actives.

B. *Fractionnement sur « poudre de bois ».* — Sur le « lait de maïs » traité à l'éther nous avons fait une extraction butanolique (5 volumes). Le résidu aqueux qui devait contenir surtout une part des substances les moins solubles dans le butanol, a été étudié sur cultures. La solution butanolique ramenée au volume initial, a laissé un précipité des substances les moins solubles dans le butanol. Remis en solution, ce précipité a été étudié sur cultures. La solution butanolique saturée d'eau a été chromatographiée sur poudre de bois ([5]), 10 fractions ont été recueillies et étudiées sur cultures.

([5]) CH. MENTZER et coll., *Bull. Soc. Chim. Biol.* (à paraître).

Les premières fractions entraînant les substances les plus solubles dans le butanol, les dernières, les substances plus solubles dans l'eau. Nous avons établi le graphique ci-dessous en ajoutant aux fractions sur poudre de bois le résidu aqueux (XI) et le précipité de la solution butanolique (XII). Le n° X est constitué par les eaux de lavage de la colonne.



a. Deux maxima étalés sur plusieurs fractions apparaissent au début et à la fin de la courbe. Deux substances actives seraient en présence, l'une étant plus soluble dans le butanol que l'autre. L'une et l'autre étant solubles dans l'eau, le fractionnement est « étalé ».

b. Le minimum de croissance culminant en VIII, n'est pas attribuable à la seule disparition des substances actives dans les fractions, mais le fait que jamais l'adjonction d'acide β-indolacétique ne redonne la valeur du témoin correspondant permet de croire qu'il y aurait là une substance inhibitrice moins soluble dans le butanol que la substance des premières fractions, mais plus soluble que l'autre. Toutefois, le fait que les cultures de ces fractions sans « auxines » se développent beaucoup par rapport au témoin correspondant, nous fait croire que cette substance ne se trouverait jamais sans l'une des autres substances favorables à la croissance des cultures.

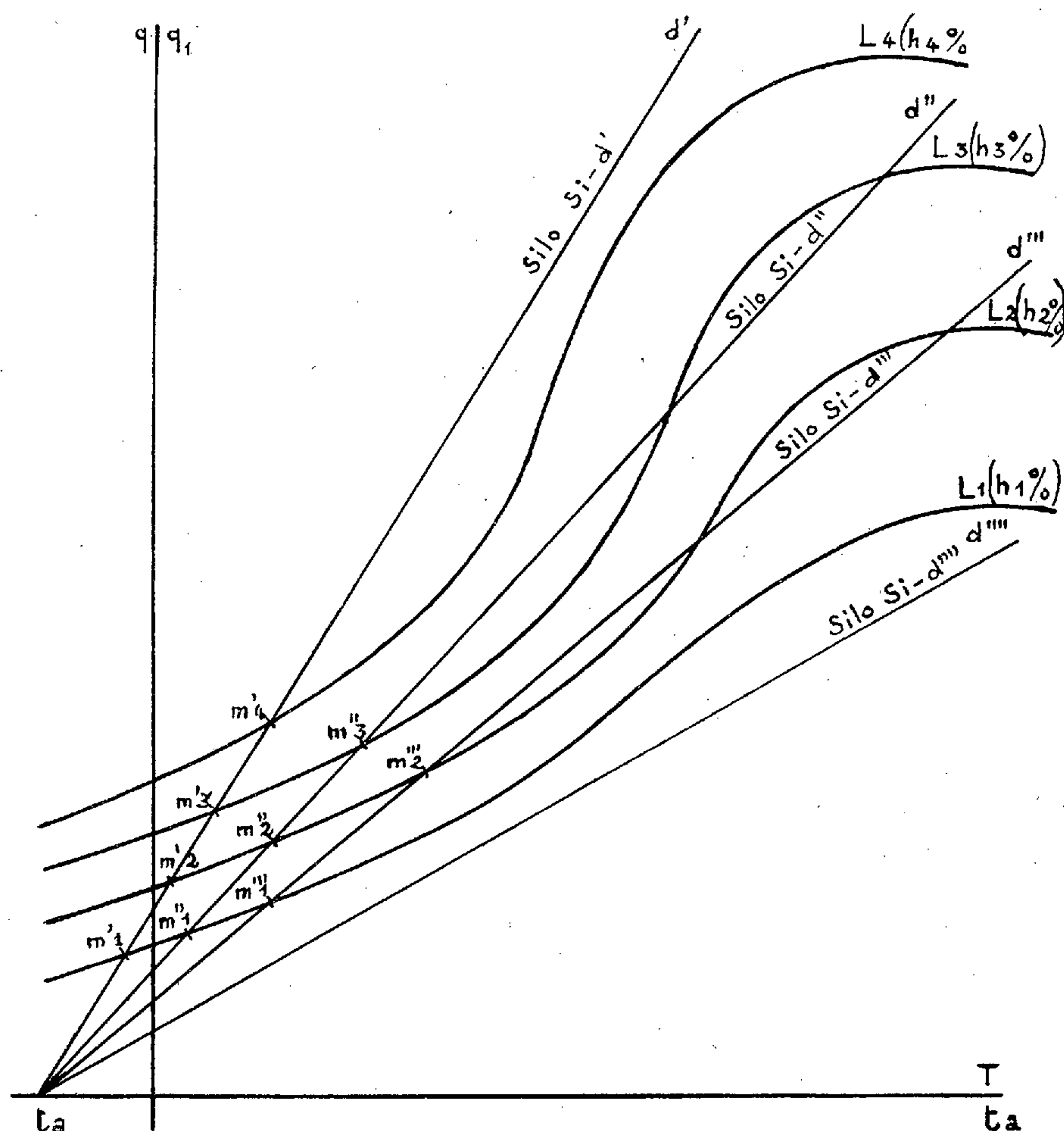
AGRONOMIE. — *Influence des caractéristiques d'enceintes différentes, propres au stockage d'une masse de grain, sur les équilibres entre calories émises et calories dispersées.* Note de MM. **André Lynen**, **Pierre Schribaux** et **Jean-Marius Gatheron**, présentée par M. Roger Heim.

Cette étude explique dans quelles conditions se produit une élévation thermique brusque et une détérioration rapide d'une masse de grain. Tel silo peut être parfaitement apte à conserver stable une masse d'un taux d'humidité déjà élevé, alors que tel autre n'est pas apte à la conserver, même à taux d'humidité plus faible.

Dans le cadre de notre discussion [1] du problème thermodynamique des équilibres entre calories émises par le grain et dispersées à l'extérieur

(1) *Comptes rendus*, **237**, 1953, p. 526.

d'une enceinte de stockage en fonction des facultés de transmissions thermiques de l'enceinte et des variations des caractéristiques du grain stocké, la figure jointe ici est un panorama qui met en évidence les meilleures conditions de conservation d'une enceinte de stockage.



Les courbes L_1, L_2... se rapportent à plusieurs masses de grain ayant des taux d'humidité différents et croissants h_1 %, h_2 %,...; les droites d', d'', ... caractérisent plusieurs enceintes de stockage, toutes ces enceintes étant baignées par le même air extérieur à la température t_a.

Indiquons, pour les cas extrêmes, les comportements relatifs des deux éléments en présence, enceintes et taux d'humidité des masses de grain :

Le silo caractérisé par la droite d' est parfaitement apte à conserver stables les différentes masses de grain considérées, même si le taux d'humidité atteint est élevé : h_4 %. En effet, les points d'intersection m' sont figuratifs d'un état stable à température relativement peu élevée.

Le silo caractérisé par la droite d'''' n'est apte à conserver stable aucune des masses de grain considérées, même celle dont le taux d'humidité est le plus faible : h_1 %. En effet, il n'y a aucun point d'intersection m figuratif d'un état stable à température acceptable.

Il apparaît que les points d'intersection ou de contact d'une droite d et d'une famille de courbes L seront d'autant plus rares que la courbe L sera plus aplatie (blé très sec) et la pente de la droite d plus forte (silo de petite section et très perméable à la chaleur).

On entrevoit dès lors l'intérêt de mesures qui permettraient de définir l'aptitude à la conservation d'une masse de grain d'après son taux d'humidité (déterminant la position de la courbe L) et d'après les caractéristiques de l'enceinte (déterminantes de la pente de la droite d).

En analysant les positions relatives des courbes L et des droites d et en soulignant la concordance des résultats de cette analyse avec les faits qui sont observés, nous concluons que les méthodes propres à effectuer les mesures ne peuvent être précisées que par une expérimentation à l'échelle des conditions pratiques de la longue conservation des grandes masses de grain.

Cette étude semble amorcer des conceptions nouvelles pour l'avenir de la construction de silos modernes et pour la surveillance des stocks.

PHYSIOLOGIE. — *Protection par l'acide ascorbique contre la carence en biotine chez le Rat.* Note de Mlle **Thérèse Terroine**, présentée par M. Robert Courrier.

L'acide ascorbique retarde toujours très fortement et supprime souvent l'apparition des trois symptômes caractéristiques de la carence en biotine chez le Rat : alopécie, « lunettes » autour des yeux et démarche anormale dite de « kangourou ». Il augmente considérablement la durée de survie et améliore l'évolution pondérale des animaux carencés.

Ayant précédemment démontré [1] l'action freinatrice du bleu de méthylène sur l'allure et l'intensité de la carence en biotine, il nous a paru intéressant de rechercher cette fois l'influence exercée sur cette même carence par un catalyseur naturel d'oxydo-réduction. Nous avons choisi l'acide ascorbique car, en dépit de l'ignorance actuelle du rôle biochimique exact qu'il exerce *in vivo*, il y a tout lieu de présumer que l'activité de l'acide ascorbique est lié à son puissant pouvoir d'oxydo-réduction.

Trois lots de rats reçoivent simultanément, après le sevrage, l'un des trois régimes suivants :

---

[1] *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 2265.

1° un régime témoin de carence en biotine dont la composition a été donnée antérieurement (¹); il est renforcé en B_1, B_2 et B_6 pour essayer d'éviter l'apparition de symptômes de carences secondaires venant se greffer sur la carence initiale en biotine (régime R);

2° un régime voisin du précédent — sans surcharge vitaminique B_1, B_2, B_6 — mais avec adjonction d'acide ascorbique au taux de 1 g/kg de régime (régime C_1);

3° un régime identique au régime C_1 mais avec une surcharge de 5 g/kg d'acide ascorbique (régime C_5).

Le tableau ci-dessous permet de comparer, tout au long de l'expérience, les pourcentages d'animaux atteints dans chaque lot par les trois symptômes caractéristiques de la carence en biotine : l'alopécie, l'œdème caractéristique des paupières dessinant des « lunettes » autour des yeux et la démarche typiquement anormale donnant à l'animal le port du « kangourou ». On note également dans chaque groupe le pourcentage de mortalité.

Durée de la carence (jours).	Nature des régimes.	Alopécie.				Fourrure du dos.				
		Nulle.	Importante (*).	Très importante (**).	Totale.	Belle.	Laide.	Lunettes.	Kangourou.	Mortalité.
34....	R	40	–	–	–	50	–	40	–	–
	C_5	62,5	–	–	–	87,5	–	37,5	–	–
	C_1	70	–	–	–	90	–	10	–	–
49....	R	0	20	–	10	30	20	80	40	10
	C_5	25	12,5	–	0	87,5	0	25	0	25
	C_1	60	0	–	0	90	0	0	0	0
66....	R	0	40	10	10	20	50	90	50	50
	C_5	25	0	0	0	87,5	0	0	0	25
	C_1	70	0	0	0	90	0	0	0	0
80....	R	0	50	10	10	20	60	90	50	90
	C_5	25	0	12,5	0	87,5	0	0	0	50
	C_1	80	0	0	0	90	0	0	0	20
92....	R	0	40	10	20	20	60	90	50	100
	C_5	25	0	12,5	0	87,5	0	25	0	50
	C_1	70	0	0	0	90	0	0	0	30
125...	C_5	25	0	12,5	0	75	0	25	0	62,5
	C_1	60	0	0	0	90	0	0	0	60
164...	C_5	12,5	0	12,5	0	75	0	37,5	0	75
	C_1	50	0	0	10	80	10	30	10	70

(*) Alopécie importante : affectant approximativement la moitié du corps.
(**) Alopécie très importante : affectant approximativement les trois quarts du corps.

L'acide ascorbique exerce donc — et beaucoup plus intensément que le bleu de méthylène — une protection puissante et prolongée contre la carence en biotine. Le retard, la réduction, parfois même la régression dans l'apparition

des symptômes, ainsi que l'augmentation de la durée de survie sont réellement spectaculaires. Simultanément, l'évolution pondérale des animaux, quoique nettement subnormale, est cependant améliorée.

Mais, pour efficace qu'elle soit, l'action vicariante de l'acide ascorbique vis-à-vis de la biotine n'est pas totale : en effet, la supplémentation du régime de carence en biotine par de fortes doses d'acide ascorbique n'empêche pas en définitive la mort des animaux, celle-ci fut-elle sans symptômes apparents dans 50 % des cas.

C'est dire que si la carence en biotine produit très vraisemblablement des troubles dans les processus généraux d'oxydo-réduction — troubles sans doute supprimés par adjonction d'acide ascorbique ou de bleu de méthylène — elle provoque de plus des perturbations spécifiques dont la nature nous est encore inconnue.

Fait obscur, la carence en biotine, si remarquablement atténuée par adjonction d'acide ascorbique, ne s'accompagne pas inversement d'un appauvrissement très important en vitamine C, comme le montrent les chiffres suivants :

	Acide ascorbique total (*) (mg/g frais).			
	Rats normaux (8 animaux).		Rats carencés en biotine (8 animaux; régime R).	
	Foie.	Surrénales.	Foie.	Surrénales.
Valeurs extrêmes........	0,316-0,468	4,37-5,71	0,226-0,351	3,87-5,84
Valeurs moyennes.......	0,40	5,04	0,30	4,55
Différence en pour 100 par rapport à la normale...	–	–	—25	—10

(*) Acide ascorbique + acide déhydroascorbique dosés par la méthode de Roe.

En résumé, nos résultats contribuent à établir un certain rapprochement fonctionnel entre l'acide ascorbique et la biotine; ils confirment ainsi l'existence d'une nouvelle interrelation vitaminique déjà signalée par De Félice (1952) qui observe réciproquement l'influence favorable de la biotine sur l'état général et la richesse tissulaire en acide ascorbique de cobayes scorbutiques.

PSYCHOPHYSIOLOGIE. — *La régulation sociale et l'écartement des rayons chez les Abeilles*. Note (*) de M. **Roger Darchen**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Plusieurs séries d'expériences sur les modifications dans la disposition des rayons après perturbations expérimentales [1] m'ont permis de montrer qu'une plaque de cire, pour construction, mise trop près d'un rayon, est

(*) Séance du 12 octobre 1953.

[1] *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 671; 235, 1952, p. 820.

écartée par les Abeilles et remise au cours de la construction, à l'écartement normal. Quant aux stimuli induisant la régulation observée, le raisonnement permet d'éliminer les visuels puisque la ruche est obscure; les ultrasonores, provenant d'un écho hypothétique produit sur la cire, puisque celle-ci est recouverte d'Abeilles sans cesse en mouvement, formant une ou plusieurs couches. Seule semblait satisfaisante l'hypothèse de l'action régulatrice de la paroi de cire au moyen de stimuli probablement tactiles, à travers la grappe des cirières.

J'ai voulu la vérifier en séparant une lame de cire, rapprochée au delà de la normale du rayon le plus voisin, par une plaque de carton ou de matière plastique; alors, comme je l'ai déjà signalé, la cire a été courbée vers la paroi de carton ou de matière plastique la plus proche : la régulation se fait donc cette fois-ci en sens inverse de la normale (écartement de deux parois de cire trop rapprochées). Mais. en reprenant le même matériel, j'ai coulé un peu de cire sur la plaque de matière plastique, avant de l'intercaler entre rayon construit et lame de cire à construire. Or celle-ci, contrairement à ce que j'attendais, n'a pas été écartée, mais rapprochée du plastique, comme dans le cas précédent et malgré la pellicule cireuse qui la recouvrait.

Ceci m'a conduit à admettre que ce n'est point la cire lisse, mais *la cire façonnée en cellules* qui est à l'origine de la régulation sociale à laquelle est consacrée cette Note. Ajoutons que la régulation par écartement se trouve induite si l'on pratique dans la plaque de plastique une petite fenêtre de 1 cm^2.

J'ai déjà avancé que la chaîne cirière agissait comme une unité de comportement, puisque la cirière isolée n'a aucun contact direct avec le gâteau voisin, dont elle est séparée par la foule de ses congénères. J'ai d'ailleurs répété les expériences précédentes en séparant lame de cire et rayon anormalement proche non plus par une plaque de plastique, mais par un large écran de toile métallique, ayant à peu près les dimensions d'un cadre; le passage des Abeilles était possible aux extrémités, comme dans un cadre ordinaire. Or la lamelle de cire en construction a été écartée du rayon comme d'habitude; et l'on ne peut guère admettre pourtant que la cirière fasse le tour du cadre de toile métallique pour prendre ses repères.

On peut donc conclure que les stimuli qui induisent l'écartement « standard » des rayons proviennent de la cire, pourvu qu'elle soit façonnée en cellules; ce stimulus est transmis d'Abeille en Abeille par la chaîne cirière, même si cette chaîne se trouve gênée ou interrompue par une cloison de toile métallique.

On peut se demander alors comment s'opère la régulation au début, lorsque l'essaim est introduit dans une ruche vide. Je ne pourrais encore répondre nettement à cette question. Toutefois, j'ai observé que la pose

des assises de cire dont l'étirement donne l'ébauche du rayon se fait d'une manière fort irrégulière et comme au hasard. J'ai même observé la construction de plusieurs petits rayons perpendiculairement à un autre. Mais *ultérieurement*, la régulation intervient et le rayon anormal est détruit peu à peu.

D'autre part, j'ai remis à la verticale, en la courbant, la portion de cire que les Abeilles avaient écartée du rayon trop proche : elles n'arrivent plus alors à l'écarter à nouveau : la régulation ne s'opère donc que pendant la construction et non par traction sur des rayons déjà construits.

ANTHROPOLOGIE BIOLOGIQUE. — *Sur la sensibilité gustative des Vietnamiens à la thiourée.* Note de MM. **Pierre Huard, François Bourlière, Tran Vy** et **Nguyen Huy Can**, présentée par M. Léon Binet.

Chez les Vietnamiens la proportion de sujets ne percevant pas la saveur amère de de la thiourée est nettement moins forte que dans les populations blanches. Par contre, une proportion très importante de sujets perçoivent des saveurs aberrantes; cette anomalie ne peut être mise sur le compte de l'usage du bétel qui ne paraît pas susceptible de modifier la sensibilité gustative à la thiourée.

Depuis les observations initiales de Levine et Anderson (1) et de Parr (2), il est aujourd'hui bien connu qu'il existe entre les différentes races humaines d'importantes différences dans l'aptitude à goûter la Phénylthiocarbamide [Gates (3) et Boyd (4)]. Fort peu d'observations sur ce problème ont été faites dans le Sud-Est Asiatique et nous présentons ici la première enquête effectuée chez les Vietnamiens.

La technique utilisée au cours de ce travail est celle de Parr, basée sur l'emploi de carrés de papier-filtre de 1 cm^2 imprégnés de solutions de thiourée à concentrations croissantes : 0,003, 0,03 et 0,06. Cette technique est certes moins fine que celle des dilutions en série préconisée par Harris et Kalmus (5), mais cette dernière est difficilement utilisable dans les conditions dans lesquelles nous avons été placés. L'accord entre les deux méthodes est d'ailleurs très satisfaisant [Barnicot (6)].

Deux faits ressortent de l'examen de nos résultats (tableau I) : d'une part la faible fréquence des sujets « non goûteurs » (c'est-à-dire ne percevant pas la saveur amère de la thiourée) chez les Vietnamiens, contrai-

(1) *Science*, 75, 1932, p. 497.
(2) *J. Hered*, 25, 1934, p. 187.
(3) *Human genetics*, New-York, 2, p. 1067.
(4) *Genetics and the races of man*, Boston, 1950, p. 278.
(5) *Ann. Eugenics*, 15, 1949, p. 32.
(6) *Ann. Eugenics*, 15, 1950, p. 248.

rement à ce que l'on observe chez les blancs où ces sujets représentent de 25 à 39 % de la population [Falconer ([7]), Harris et Kalmus, Hartmann ([8]), Parr]. Nos chiffres sont cependant supérieurs aux pourcentages de « non goûteurs » trouvés chez les Chinois [6 % Parr, 6 % Fukuoka ([9])], les Coréens (3 % Fukuoka) et les Formosans [1,8 % Rikimaru ([10])]. Ils sont voisins par contre de ceux obtenus chez les Japonais (9 % Fukuoka; de 7,1 à 14,3 % Rikimaru).

TABLEAU I.

Aptitude à goûter la thiourée chez les Vietnamiens.

Population.	Nombre de sujets testés.	Age moyen.	Age minimum.	Age maximum.	Saveur amère. 0,00378 mg. %	Saveur amère. 0,03 mg. %	Saveur amère. 0,06 mg. %	Saveurs aberrantes. %	Non goûteurs. %
♀ Nord-Vietnam..	399	33 ans	8 ans	73 ans	39 (9,7)	176 (44,1)	78 (19,5)	66 (16,5)	40 (10)
♂ Nord-Vietnam..	219	31 » 7 m. 1/3	9 »	72 »	23 (10,5)	87 (39,7)	28 (12,8)	42 (19,1)	39 (17,8)
♀ Sud-Vietnam...	192	18 »	14 »	21 »	23 (12,2)	58 (30,2)	45 (23,2)	37 (19,3)	29 (15,1)
♂ Sud-Vietnam...	72	19 » 1 mois	14 »	37 »	11 (15,2)	24 (33,3)	10 (13,8)	12 (16,6)	15 (20,8)

D'autre part, la proportion de sujets percevant au lieu de la sensation amère habituelle, une sensation aberrante, apparaît extrêmement forte (tableau II). Contrairement à l'opinion de Parr, il nous paraît logique de classer ces sujets dans les « goûteurs », car il nous est arrivé souvent qu'un sujet perçoive une saveur aberrante à une basse concentration et la saveur amère à une concentration plus forte. Il s'agit probablement là de sensations sub-liminaires. La forte proportion de saveurs aberrantes en Asie orientale avait d'ailleurs été antérieurement remarquée par Fukuoka chez les Coréens, dont 40 % trouveraient la thiourée « acide » ou d'une saveur autre que l'amer.

TABLEAU II.

Proportion des différentes sensations aberrantes chez les goûteurs.

Population.	Goûteurs. %	Goûteurs amers. %	Goûteurs à sensation aberrante. total. %	d'écorce d'orange. %	acide. %	âcre. %	piquant. %	salé. %	sucré. %
♀ Nord-Vietnam..	359 (90)	293 (73,4)	66 (16,5)	–	19 (4,7)	26 (6,5)	2 (0,5)	10 (2,5)	9 (2,2)
♂ Nord-Vietnam..	180 (82,2)	138 (63)	42 (19,1)	–	22 (10)	9 (4,1)	3 (1,3)	8 (3,6)	–
♀ Sud-Vietnam...	163 (84,9)	126 (65,6)	37 (19,3)	14 (7,3)	8 (4,1)	10 (5,2)	4 (2,1)	1 (0,5)	–
♂ Sud-Vietnam...	57 (79,2)	45 (62,6)	12 (16,6)	8 (11,1)	1 (1,4)	–	2 (2,6)	–	1 (1,4)

([7]) *Ann. Eugenics*, **13**, 1947, p. 211.
([8]) *Ann. Eugenics*, **9**, 1939, p. 123.
([9]) *Eugen. News*, **21**, 1936, p. 52.
([10]) *Jap. J. Psychol.*, **9**, 1934, p. 11.

L'usage habituel du bétel ne paraît pas susceptible de jouer un rôle quelconque dans l'origine de ces saveurs aberrantes. Parmi les 399 femmes du Nord-Vietnam examinées, 144 étaient des chiqueuses de bétel avérées. Or chez elles la proportion de « non goûteurs » (12 %) n'est pas plus élevée que dans la population totale et le pourcentage de saveurs aberrantes parmi les « goûteurs » est de 20 %.

BIOLOGIE. — *Développement simultané d'embryons d'âge différent chez la Rate Réalisation expérimentale.* Note (*) de MM. **René Canivenc**, **Claude Drouvillé** et **Gaston Mayer**, présentée par M. Robert Courrier.

L'administration locale de Progestérone dans la paroi de l'une des cornes utérines au troisième jour de la gravidité de Rates en lactation permet d'obtenir l'évolution chez le même animal de deux types d'embryons de développement différent. Les œufs s'implantent à la date normale dans la zone utérine traitée alors qu'ils subissent dans l'autre corne, un retard de nidation variable avec le nombre de petits allaités.

La possibilité de l'évolution simultanée de deux gestations d'âge différent chez le même animal a été souvent discutée [1], [2], [3]. Elle peut être réalisée expérimentalement chez la Rate en hâtant la nidation de certains œufs fécondés destinés normalement à s'insérer avec retard.

Lorsqu'une grossesse s'établit chez une Rate allaitant de nombreux petits, l'ovo implantation qui, dans les conditions normales, a lieu 6 jours après, est différée et ce retard de nidation est en gros proportionnel au nombre de petits allaités [4], [5]. Il semble dû, au cours de la lactation, à une carence hormonale en Progestérone ou en Œstrogène [6], [7]. Nous avons tenté de faire disparaître, dans certains secteurs de l'utérus, ces conditions de nidation différée; nous les laissons subsister au contraire dans le reste du territoire utérin, afin d'obtenir une dissociation dans l'évolution des œufs situés respectivement dans les deux régions. Dans une première série d'expériences dont les résultats sont relatés ci-dessous, nous avons utilisé l'administration locale de Progestérone pour obtenir à ce niveau l'implantation à la date normale.

(*) Séance du 19 octobre 1953.

(1) R. Courrier, *Endocrinologie de la Gestation*, Masson, Paris, 1945.

(2) C. Drouvillé, *Contribution à l'étude de la superfœtation expérimentale* (*Thèse Médecine*, Bordeaux, 1953).

(3) Ch. K. Weichert, *Anat. Rec.*, 83, 1942, p. 511.

(4) G. Pincus, *The Egg of Mammals*, Mc-Millan Co, New-York, 1936.

(5) K. Turpeinen, in *Essays in Biology in honor of* HM. Evans, Univ. Calif. Press, 1943, p. 561.

(6) S. Bloch, *Schweiz. Med. Wochschr.*, 82, 1952, p. 632.

(7) G. Mayer, *Histophysiologie de l'état gravidique* (*C. R. Assoc. Anat.*, 40e réunion, Bordeaux, 1953).

Des Rates ayant mis bas en présence de mâles sont fécondées au cours du rut *post-partum*. Après avoir constaté la présence d'un bouchon vaginal, on éloigne le mâle mais la femelle garde ses petits au nombre de 7 à 14 suivant les cas. Trois jours après la date de la découverte du bouchon vaginal,



Fig. 1.

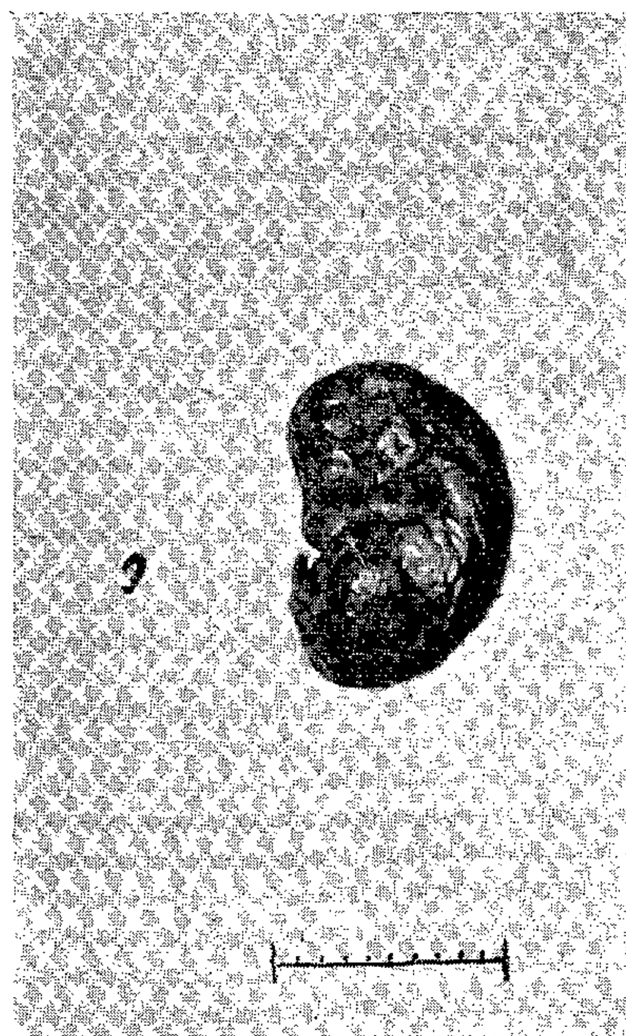


Fig. 2.

Fig. 1. — Animal en lactation (14 petits) fécondé *post-partum* : infiltration dans la corne droite de Progestérone en émulsion aqueuse. Sacrifié 17 jours après l'accouchement. Aspect des cornes utérines gravides. (G = 1,2X.)

Fig. 2. — Aspect macroscopique des deux types de fœtus développés dans l'utérus. (G = 2X.)

les animaux sont opérés par voie dorso-latérale. La paroi de l'une des cornes utérines est infiltrée en un ou plusieurs endroits avec une émulsion aqueuse de Progestérone à la dose approximative de 0,25 mmg par point infiltré. A la date approximative de l'implantation dans la corne utérine non traitée, la mère est privée de ses petits. Elle est sacrifiée 15 à 17 jours après la fécondation. Les résultats obtenus peuvent se résumer ainsi. La corne utérine traitée par la Progestérone présente des embryons et des annexes de taille et de développement correspondant à ceux des fruits issus d'une implantation normale au 6e jour. Les embryons se sont dévelop-

pés dans les régions traitées par l'hormone; de part et d'autre des zones d'injection on peut trouver des nodules résultant de résorptions ovulaires. La corne utérine non traitée héberge des embryons en nombre variable et dont l'implantation a été retardée d'autant plus que les petits allaités sont plus nombreux. Ainsi deux types d'embryons dont l'écart de développement est fonction du nombre de petits allaités, peuvent évoluer simultanément chez le même animal.

Ces expériences permettront peut-être d'aborder le problème de la répartition intra-utérine des œufs et d'éclaircir certains mécanismes de la mise bas. Elles montrent déjà que certaines conditions de la superfœtation peuvent être satisfaites : l'ovo-implantation et les réactions déciduales peuvent s'effectuer dans l'une des cornes malgré la présence, dans l'autre corne, d'embryons, de placentas et de déciduomes plus âgés.

Si les causes *physiologiques* des retards de nidation au cours de l'allaitement chez la Rate restent encore obscures, on peut du moins par la méthode expérimentale contrôler localement la durée de l'évolution du germe et en particulier de la vie libre de l'œuf fécondé.

MICROBIOLOGIE. — *Variation du pouvoir toxique de* Vibrio choleræ *au cours de la maladie*. Note (*) de M. **Jean Gallut**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Le titrage de la toxine des vibrions cholériques (*Ogawa*) isolés de dix cas de choléra à des intervalles de 24 h, indique des différences régulières dans le pouvoir toxique des vibrions provenant d'un même malade. Les vibrions les plus toxiques ont été isolés à la période d'état du choléra.

Nous avons utilisé dans nos expériences 40 souches de *V. choleræ Ogawa* isolées à Calcutta en février 1953 par les docteurs W. Burrows et C. E. Lankford, qui ont eu l'obligeance de nous les transmettre dans les plus brefs délais. Ces souches provenant de 10 cas de choléra (4 souches par cas en moyenne), ont été isolées au cours de chaque cas à des intervalles de 24 h. L'évolution des 10 cas a été sensiblement d'égale durée, soit 4 à 5 jours; un seul a été mortel, mais les symptômes ont toujours été typiques et accusés. Les vibrions, lyophilisés dès réception, n'ont subi avant nos expériences qu'un seul passage en milieu artificiel.

Notre expérimentation a consisté à titrer *in vivo* la toxine produite par chacune des 40 souches. La toxine cholérique a été préparée en 4 h à 37° en eau physiologique glucosée, suivant notre technique mise au point avec P. N. Bernard [1], de telle manière que chaque centimètre cube de

(*) Séance du 19 octobre 1953.

[1] P. N. Bernard et J. Gallut, *C. R. Soc. Biol.*, 137, 1943, p. 10 et 11.

toxine représente la production toxique de 800 milliards de *V. choleræ* Tous les essais de toxicité ont été faits sur la souris blanche de 15 g; la toxine de chaque souche a été injectée par voie intrapéritonéale à un minimum de 24 souris réparties en 4 groupes de 6 recevant respectivement 0,2, 0,1, 0,05 et 0,025 cm³, soit l'équivalent toxique de 160, 80, 40 et 20 milliards de vibrions. La dose mortelle 50 % a été calculée par la méthode de Reed et Muench (²), et le titre de la toxine évalué par le nombre de DM 50 par centimètre cube.

Les valeurs trouvées pour la DM 50 ont été comprises entre les chiffres extrêmes de 0,37 et 0,02 cm³, soit des titres de toxine de 2,7 à 50. Ces résultats indiquent que la toxicité des diverses souches varie non seulement d'un cas de choléra à l'autre, mais surtout dans chaque cas pris isolément Les chiffres obtenus sont statistiquement valables (probabilité inférieure à 0,005 %); ils nous ont permis d'établir la toxicité moyenne de *V. choleræ* en fonction de l'horaire de son isolement.

Les vibrions isolés dans les 24 premières heures de la maladie sont en général peu toxiques : le titre moyen de la toxine est voisin de 10. La toxicité des vibrions isolés au cours du 2ᵉ jour augmente; elle passe par un maximum avec les vibrions isolés vers la 60ᵉ heure (titre moyen = 21,5); elle s'abaisse à la fin de la maladie avec les vibrions isolés au cours des 4 et 5ᵉ jours à une valeur inférieure à la valeur initiale (titre moyen = 8). Dans chaque cas le vibrion le plus toxique a fourni une toxine de 1,5 à 7,4 fois plus élevée que celle du vibrion le moins toxique de la même origine.

Ces faits qui sont en rapport avec l'intensité des phénomènes toxiques de la période d'état du choléra, font ressortir l'intérêt de rechercher les vibrions les plus toxiques vers la 60ᵉ heure dans la forme endémique (*Ogawa*) de cette maladie. Dans la forme épidémique (*Inaba*), d'évolution plus rapide, des recherches analogues nécessiteraient des isolements répétés à des intervalles plus réduits. Ces faits peuvent expliquer en outre, le faible pouvoir toxique, généralement constaté jusqu'ici, des souches de *V. choleræ* dont l'isolement a le plus souvent été effectué au début de l'affection pour son diagnostic bactériologique.

MICROBIOLOGIE. — *De la présence de formes évolutives des bactéries dans les hémocultures*. Note de MM. **Louis Carrère** et **Jacques Roux**, présentée par M. Gaston Ramon.

En examinant, au microscope à contraste de phase, des prélèvements d'hémocultures en bouillon glucosé, nous avons pu y déceler des organismes

(²) *Amer. J. Hyg.*, 27, 1938, p. 493.

présentant les diverses formes décrites pour les agents des Pleuropneumonies en particulier, les formes ovoïdes ciliées, des anneaux avec filaments spiralés, et, surtout, des éléments arrondis, masses paraissant homogènes ou semblables à des lymphocytes.

Après coloration au giemsa, on obtient des corps « nucléés » constitués par un élément chromatique unique entouré d'une masse teintée en bleu et des sphères, limitées par une membrane bleu foncé, contenant de fins granules rouges.

Ces organismes peuvent s'observer dans les hémocultures, provenant de divers états pyrétiques, traités ou non par les antibiotiques, parfois en grand nombre, cinq à dix éléments ou plus par champ, dès les premières heures après les prélèvements; leur nombre, en général, augmente de 24 à 48 h à l'étuve à 37°; se stabilise pendant 7 à 10 jours; il apparaît alors des « corps vésiculeux » et des granules libres.

Les hémocultures ne donnent lieu à aucune subculture en aéro et anaérobiose sur les milieux usuels dans les conditions ordinaires, mais peuvent, en milieu semi-solide, en anaérobiose, permettre l'obtention de colonies de : staphylocoque, streptocoque.

Nous ne pensions pas, d'après nos premières investigations, qu'il s'agissait vraiment d'organismes du groupe des Pleuropneumonies, mais plus probable ment d'éléments représentant des stades intermédiaires évolutifs de bactéries vers les formes L. Nous en avons eu la preuve quand, sur une même préparation (hémoculture en bouillon glucosé provenant d'un malade traité par la pénicilline), nous avons pu déceler les divers éléments, les suivre, depuis leur origine, par « gonflement » ou « bourgeonnement », aux divers stades de corps globuleux et vésiculaires donnant naissance aux corps élémentaires des formes L., et obtenir, d'une part, des chaînettes de streptocoques présentant, encore, en milieu Brain tryptose, des corps larges disposés sur la chaîne ou libres, d'autre part, des colonies de formes L en milieu semi-solide.

Il peut donc exister dans les hémocultures des éléments polymorphes de bactéries, stades du cycle évolutif vers les formes L, ce cycle pouvant se dérouler complètement ou s'arrêter à l'une des phases : 1° petits corps larges se lysant; 2° corps larges demeurant pendant une durée de temps plus ou moins longue à ce stade, s'agglomérant alors en placards; 3° corps vésiculeux donnant naissance aux formes élémentaires, elles-mêmes évoluant en la bactérie originelle ou en formes L.

En conséquence, les subcultures faites, à partir des hémocultures, dans les conditions usuelles pourront, très souvent, demeurer apparemment stériles, ne devenant positives que dans le cas de corps vésiculeux régénérant la bactérie originelle, ce « blind passage », selon les auteurs anglo-saxons, sera une cause d'erreur involontaire des laboratoires, plus fréquente qu'on

ne le pense, explication, au moins partiellement valable, des échecs d'isolement de l'agent causal d'infections par hémocultures.

Ces faits sont moins révolutionnaires qu'ils ne paraissent; il est, en effet, bien démontré actuellement que la plupart des bactéries, sinon toutes, peuvent présenter, dans certaines conditions de milieu, un cycle évolutif; or, dans l'organisme, les bactéries arrivées dans la circulation y trouvent à la fois des « modificateurs » de leur métabolisme et de leur reproduction (alexine, anticorps paraspécifiques ou spécifiques naturels ou acquis, agents bactériostatiques) et les protéines nécessaires à la formation des éléments du cycle. Peut-être même, sauf cas exceptionnels de virulence ou de défaillance du terrain, les bactéries n'existent-elles pas dans le sang et les tissus sous leur forme dite normale, mais passent-elles toujours par le cycle dont nous avons suivi l'évolution pour un streptocoque.

Ces faits posent des problèmes complexes dont on ne saurait méconnaître la haute portée; au début de nos recherches nous insistons sur un premier point, d'intérêt diagnostique et thérapeutique, la nécessité de mettre en œuvre des procédés et techniques de détection des formes évolutives des bactéries agents d'infections. Nous rapporterons prochainement les résultats obtenus, en particulier par la culture sur œufs embryonnés.

VIROLOGIE. — *Essai de transmission au singe du virus de l'anémie infectieuse des équidés (maladie de Vallée et Carré).* Note de MM. **Louis Placidi** et **Jean Verge**, présentée par M. Gaston Ramon.

L'essai déjà ancien, que nous relatons, ne nous avait pas paru présenter un intérêt suffisant pour être publié. Il avait pourtant été signalé [1]. Il nous semble utile aujourd'hui de le rapporter longuement, en rappelant que Donatien et Lestoquard [2] antérieurement à nous (1927) considéraient le singe comme réfractaire au virus de Vallée et Carré; ils pensaient toutefois que cet animal pouvait être infecté par celui de l'anémie infectieuse du mouton et de la chèvre. De son côté, L. Balozet [3], [4], a inoculé à un Papion femelle (*Papio Babuin*) 9 cm^3 de sang virulent sous la peau, sans observer ni réaction thermique, ni modification sanguine. Plus tard, Martin [5], reprenant l'expérience sur un magot marocain (*Macacus*

(1) J. Verge, *Bulletin de l'Office International des Épizooties*, 10, 1935, p. 424.

(2) *Arch. Inst. Pasteur d'Algérie*, 5, 1927, p. 188.

(3) *Arch. Inst. Pasteur de Tunis*, 25, 1938, p. 26, 27 et *C. R. Soc. Biol.*, 124, 1937, p. 1150.

(4) *Voir* surtout l'article complet de cet auteur, *Anémie infectieuse des équidés* dans le traité de C. Levaditi, P. Lépine et J. Verge, *Les ultra-virus des maladies animales*, Maloïne, Paris, 1943.

(5) *Arch. Inst. Pasteur du Maroc*, 2, 1940, p. 289.

sylvanus), lui injecte 10 cm³ de sang virulent dans le muscle et 2 cm³ dans la veine. Il observe un léger accès thermique, le 55ᵉ jour après l'inoculation, mais ne réussit pas à infecter un âne avec le sang de ce singe. Il considère celui-ci comme non réceptif au virus de l'anémie infectieuse. C'est encore en 1943 l'opinion d'Oppermann [6].

La retransmission à l'espèce d'origine nous avait paru le test indispensable du diagnostic. Nous ne l'apportons pas. Le passage en retour sur l'équidé n'a pu être tenté. Mais si, comme l'a précisé Balozet, le cheval, et plutôt l'âne peuvent être facilement infectés, l'inoculation n'est pas toujours suivie d'effet : elle peut ne provoquer qu'une infection très légère ou inapparente ou même échouer complètement, certains individus pouvant être considérés comme réfractaires (L. A. Martin) [7]. L'épreuve négative laisse donc subsister le doute. Enfin, la virulence du sang est variable avec la période de la maladie où il est prélevé et la durée de sa conservation est un élément important.

Le virus que nous avons utilisé provenait du laboratoire de recherches d'Alfort et nous avait été obligeamment fourni par feu Rinjard (souche Belfort).

L'inoculation de 5 cm³ sous la peau d'un premier Rhesus (*Macacus mulatta*) est restée sans résultat, autant que l'on a pu en juger par les prises bi-quotidiennes de température et les examens répétés du sang.

Mais un nouvel échantillon de sang, fraîchement recueilli sur un cheval à la période de l'accès thermique, nous a permis de reprendre l'expérience en inoculant trois autres sujets de la même espèce : un gros mâle assez âgé, une femelle et un jeune mâle. Le premier a reçu 3 cm³ dans la veine; le deuxième, 5 cm³ sous la peau de l'abdomen; le troisième, 3 cm³ dans le péritoine.

Les courbes thermiques ci-contre résument l'évolution : la réaction est identique chez les trois sujets. Après quelques jours d'élévation légère de la température, survient une brusque poussée de 1° environ chez deux des inoculés, de quelques dixièmes seulement chez le troisième [8]. Cette poussée ne se maintient pas; la courbe descend progressivement en montrant quelques clochers de moins en moins élevés et retourne à la normale après la troisième semaine. Un prélèvement de sang a été fait le 11ᵉ jour au mâle le plus âgé et inoculé aussitôt dans la veine d'un quatrième Rhesus à la dose de 5 cm³. Celui-ci montre le 12ᵉ jour un clocher thermique

---

(6) *Deutsch. tierärztliche Wochenschrift*, 51, 1943, p. 21.

(7) *Arch. Inst. Pasteur du Maroc*, 3, 1947, p. 476.

(8) Rappelons que chez l'Ane, la période d'incubation apparente, qui suit l'inoculation virulente (première poussée thermique) est très irrégulière : de 6 à 29 jours dans les essais de L. A. Martin avec des délais extrêmes oscillant de 1 à 2 jours à plus de 3 mois.

de 9/10° de degré qui se maintient 48 h; la chute est ensuite plus rapide et le retour à la normale est observé vers le 20° jour.

On a constaté cliniquement, une diminution très nette de l'activité, dès le début et pendant une semaine, mais la nourriture a été absorbée.

La réaction de Fulton ne nous a pas paru être utile; elle s'est montrée positive chez des sujets sains.

En revanche, la numération des hématies a montré une déglobulisation très nette : 3 800 000 le 12° jour; 3 300 000 le 20° jour; cet état s'est maintenu jusqu'au milieu du deuxième mois, pour remonter alors au-dessus de 4 000 000 et 4 200 000, la température étant redevenue normale et l'état général ne paraissant pas atteint, autant qu'on puisse l'apprécier sur des animaux en cage.

Un des trois sujets a succombé 7 mois après l'inoculation; il avait présenté des troubles intestinaux sans caractère précis. Son sang, examiné peu de temps avant, était resté normal. Il n'a pas été possible de le réinoculer à un autre sujet. Les trois survivants ont reçu une nouvelle inoculation virulente à la dose uniforme de 5 cm^3 de sang.

Aucune réaction n'a été observée à la suite de cet essai de réinfection. Les températures ont été régulièrement prises comme pour le précédent. Les examens de sang répétés n'ont décelé aucune modification dans le taux des hématies.

Ce dernier résultat est comparable à ce que Balozet a observé chez l'âne [9].

Conclusions. — Bien que nous n'ayons pas retransmis la maladie à l'équidé à partir de nos singes inoculés, il semble que les réactions notées puissent être rapportées au virus de l'anémie infectieuse. Les trois Rhesus ont en effet réagi de façon identique; le quatrième inoculé avec le sang du premier, a également fourni une réaction comparable.

La réaction négative du premier essai sur un unique individu est peut-être dû à la nature du virus utilisé.

Ces expériences mériteraient, semble-t-il, d'être reprises et complétées.

La séance est levée à 15 h 40 m.

L. B.

---

[9] L. Balozet, *C. R. Soc. Biol.* **119**, 1935, p. 160.

ERRATA.

(*Comptes rendus* du 28 septembre 1953.)

Texte de M. *André Danjon* relatif à un Colloque d'Astrométrie :

Page 635, 7e ligne, *au lieu de* National Research Council, *lire* National Science Foundation.

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 2 NOVEMBRE 1953.

PRÉSIDENCE DE M. MAURICE DE BROGLIE.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS
DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. le **PRÉSIDENT** souhaite la bienvenue à M. **GUSTAVO COLONNETTI**, Correspondant de l'Académie, Président du Conseil National des Recherches d'Italie, qui assiste à la séance.

Notice nécrologique sur MAURICE LUGEON, *Associé étranger de l'Académie*, par M. CHARLES JACOB.

MAURICE LUGEON était né, le 10 juillet 1870, à Poissy (Seine-et-Oise), où son père, originaire de Chevilly dans le canton de Vaud, sculpteur modeste mais de talent, avait été attiré par Viollet-le-Duc, qui l'occupa à la restauration de la belle église où Saint-Louis fut baptisé, sans parler d'autres travaux à la Sainte-Chapelle et de la réfection des gargouilles de Notre-Dame. A Poissy, David Lugeon avait rencontré et épousé une jeune française d'origine normande. Il en eut cinq enfants dont Maurice fut le dernier.

En 1877, la famille regagna la Suisse et s'installa à Lausanne. Maurice, enfant précoce assez turbulent paraît-il, y débuta par des études qui auraient pu le conduire à l'industrie ou à la banque si une vocation impérieuse, quelque peu buissonnière, de naturaliste, botaniste ou géologue, il hésitait, ne s'était interposée de bonne heure et n'avait été remarquée par un bon génie comme il s'en rencontre parfois à l'origine des carrières scientifiques. Il s'agit du Professeur Eugène Renevier, qui enseignait la géologie à l'Université de Lausanne, poussa Maurice Lugeon à obtenir ses grades, puis se l'associa comme préparateur. Finalement, en 1906, celui-ci succéda à E. Renevier, tant dans sa Chaire qu'à la direction du Musée géologique transféré au Palais de Rumine.

De Lausanne, la vue s'étend, magnifique, vers le Sud au delà du Léman, sur les Alpes du Chablais qui posaient alors un problème, une « énigme » non résolue. Dans les zones parallèles, la plus externe, celle dite subalpine en avant des Massifs cristallins de Belledonne et du Mont-Blanc, manifestait des caractères à peu près constants au Sud au moins jusqu'à la vallée transversale de l'Arve, tandis qu'au delà, précisément en Chablais entre l'Arve et le Rhône, les terrains cependant du même âge se présentent différemment. Certes, Marcel Bertrand, puis Hans Schardt avaient déjà émis l'hypothèse que le Chablais pouvait être « exotique » et provenir du Sud-Est. Mais était-ce bien vrai et quelle origine précise fallait-il attribuer à l'édifice chablaisien ? On va voir à quels développements grandioses l'examen de la question conduisit progressivement Maurice Lugeon.

L'étude minutieuse fut entreprise sous les auspices du Service de la Carte géologique de France, dirigé alors par Auguste Michel-Lévy et où dominait aussi le rayonnement de Marcel Bertrand. Adopté dans ce milieu très vivant, Lugeon en devint l'un des collaborateurs les plus actifs en participant à l'édification successive des feuilles de Thonon, Annecy, Vallorcine, Albertville et jusqu'à celles de Briançon. Des mémoires importants devaient en résulter. Celui sur *la Région de la Brèche du Chablais*, qui lui servit de thèse de doctorat en 1895, ne conclut pas encore. Il est bien exact que les terrains secondaires du Chablais reposent au Nord sur la « mollasse rouge » oligocène, c'est-à-dire tertiaire, du Bouveret et qu'au Sud une même mollasse rouge, celle du Val d'Illiez en avant des Dents du Midi, plonge aussi sous le Chablais. Toutefois, l'entaille transversale du Rhône en amont du Léman ne mord pas assez profondément pour permettre d'observer la jonction des deux mollasses en profondeur. On l'a bien souligné au cours d'une réunion de la Société géologique de France sur les lieux durant l'été 1901, où une structure en éventail et un enracinement sur place du Chablais pouvaient être encore défendus avec de bons arguments par des savants tels que Gustav Steinmann, Émile Haug et d'autres.

Cependant, déjà à ce moment-là, Lugeon tenait une des clefs du problème, grâce à un travail de son élève Georges Roessinger, non à vrai dire sur la rive gauche du Rhône du côté français, mais dans la haute vallée de Lauenen dans les Préalpes et Hautes-Alpes bernoises. Là, tous deux avaient constaté dans la « Zone des Cols » la présence d'une racine des Préalpes suisses. Il l'a écrit à notre Compagnie le 7 janvier 1901 et, aussi bien pour le Chablais, toute l'affaire va partir en flèche !

Le 3 mars 1902, en 100 pages lumineuses, Maurice Lugeon apportait, à la Société géologique de France, une analyse d'ensemble des « Grandes nappes de recouvrement des Alpes du Chablais et de la Suisse ». L'ensemble des Helvétides, comme les dénommera plus tard Rudolf Staub,

est charrié vers l'extérieur de la chaîne. Cette vue générale, maintenant bien assise, va déclencher la synthèse alpine toute entière. En effet, le Congrès international de Vienne en 1904 voit toute une floraison à ce sujet. Pierre Termier, au delà du Rhin, voit les Alpes bavaroises et autrichiennes, les « Austrides » si l'on veut, charriées vers le Nord, flottant sur les Alpes suisses. Émile Haug constate dans le Salzkammergut au Sud-Est de Salzbourg l'existence de nappes poussées vers le Nord. Lugeon lui-même n'hésite pas à apporter des suggestions du même genre au delà du Danube, à propos des Carpathes occidentales Là, à vrai dire, il n'était pas allé encore personnellement, mais les cartes et documents publiés à l'époque ne pouvaient, à son avis, comporter une autre interprétation, ce qu'il avait annoncé dès 1902. Lors du Congrès de Vienne, il se rend à l'excursion conduite par son contradicteur, le Professeur Victor Uhlig de l'Université de Vienne. Le succès est complet et depuis, avec des modifications, notamment un étalement des éléments tectoniques un peu différent dans l'espace et dans le temps, le schéma général est conservé.

Vers ces années 1902-1904, la trentaine de son âge à peine sonnée, Maurice Lugeon s'était ainsi acquis une notoriété mondiale dans les milieux géologiques. Va-t-il s'arrêter ? Loin de là, ainsi que quelques étapes essentielles vont le souligner.

En arrière de la Zone des massifs centraux (Mont-Blanc, Massif de l'Aar) d'où sortent les Helvétides, se trouve l'édifice pennique (Cervin, Dent Blanche, Mont-Rose et autres). On se souvient des déboires de la percée du tunnel du Simplon par suite de températures et de venues d'eaux chaudes inattendues, conséquences d'une structure compliquée. Avec son élève Émile Argand, bientôt devenu un maître hélas prématurément disparu en 1940, Lugeon reprend les questions à partir de 1902.... Finalement ces « Pennides » sont elles-aussi un entassement de nappes, celles-ci formées surtout de gneiss et séparées par des lames synclinales de schistes, de calcaires et de gypse d'âge surtout secondaire. Tout comme les Helvétides, elles vont plonger à l'Est sous les Austrides.

Mais, dans la genèse et l'entraînement des conceptions nouvelles, il convient, surtout à un géologue, de ne point perdre pied, de conserver toujours un contact avec le réel et de se méfier des « modes passagères » qui, a-t-il dit, sévissent en science comme ailleurs. C'est ainsi que, jamais satisfait, M. Lugeon est revenu pendant de nombreuses années aux Helvétides et à leurs abords. Du Rhône à la Kander, il a procédé à des levers détaillés, dessiné des panoramas et des coupes avec un crayon incomparable, hérité peut-être du sculpteur des gargouilles de Notre-Dame; il a cartographié avec minutie en particulier la région des Diablerets pour aboutir finalement en 1948 à un relief géologique des Alpes vaudoises qui est un modèle du genre.

De telles qualités de précision, et de décision aussi, ne pouvaient manquer d'attirer Maurice Lugeon vers les applications en particulier à propos des grands barrages, d'autant plus que, de tous temps, il s'était intéressé aux cours d'eau, à leur régime, à leur action érosive, aussi bien qu'à l'origine et à l'évolution des vallées. A l'Université de Lausanne, n'a-t-il pas, en 1897, débuté dans l'enseignement par un cours de géographie physique ? Si bien que, contemporain du plein essor de « la houille blanche », il a été très mêlé à l'aménagement de cette sorte d'énergie. En fait, devenu un infatigable globe-trotter, il fut à ce sujet appelé dans bien des pays jusqu'au Spitzberg, aux États-Unis, en Uruguay, en Argentine et en Asie Mineure. Pour sa part, la France tant métropolitaine que d'Afrique du Nord, a largement bénéficié de ses conseils. A n'en citer qu'un exemple, à vrai dire sensationnel, il fut le géologue initiateur des projets de Génissiat, et celà dès 1911-1912, alors que la réalisation n'a été entreprise qu'une vingtaine d'années plus tard avec la création de la Compagnie Nationale du Rhône. Cette exécution a vérifié les pronostics de M. Lugeon quant à la bonne tenue de l'assise du barrage et quant à l'imperméabilité d'ensemble du réservoir amont, malgré qu'il empruntât le cours d'une ancienne Valserine entaillant des calcaires qui pouvaient inquiéter.

L'œuvre rapidement évoquée s'est traduite par environ 300 publications, dont, on le remarquera, une cinquantaine de Notes dans nos *Comptes rendus*, l'auteur ayant ainsi annoncé ici-même ses résultats importants. Il demeure comme un des plus grands géologues de ce temps, peut-être le premier de sa génération parmi ceux qui se sont consacrés à l'étude des chaînes plissées. Des Académies, Sociétés scientifiques et Universités sans nombre l'ont compté parmi leurs membres ou docteurs *honoris causa*. Le 20 novembre 1930, au moment du Jubilé célébrant le 50e anniversaire de sa première publication et le 40e de sa première leçon, il reçut de notre Gouvernement une plaque de Grand-Officier de la Légion d'Honneur. Ici, Correspondant de notre Section de minéralogie depuis 1920, lorsque, en 1945, délivrés de l'occupation allemande, nous avons repris les élections d'Associés étrangers, vos premiers suffrages se sont unanimement portés sur le nom de ce grand savant de langue française, au surplus, dans les bons comme dans les mauvais jours, ami indéfectible de notre pays.

Quant à l'homme lui-même, quelques mots le caractériseront peut-être; ils le rappelleront tout au moins à ceux d'entre vous qui l'ont rencontré. Vaudois solide, élégant, séduisant même, doué d'esprit de finesse, sentimental au fond, il était assez strict dans son langage et son écriture scientifiques. Toutefois généralement porté à la bonne humeur et revenant souvent à Paris, il ne craignait pas les propos plaisants et sortait souvent des boutades amusantes dans une sorte d'« hymne à la joie » reflétant le cours heureux de son existence. Jusqu'à il y a six mois environ, il avait

conservé sa robuste santé, quand se déclencha un œdème des jambes progressivement généralisé, et il s'endormit paisiblement dans son domicile à Lausanne le vendredi 23 octobre en fin d'après-midi.

Nous fûmes prévenus. Notre Confrère Paul Fallot se trouvait à Lausanne et, comme lui lointain élève du Maître que nous perdions, je m'y rendis. Les obsèques se sont déroulées lundi dernier. A la cathédrale, après le service religieux et dans la chaire sous laquelle se trouvait le cercueil couvert de fleurs, ont parlé successivement M. le Conseiller d'État, P. Oguey, au nom du département de l'Instruction publique et de l'Université, M. le Professeur Eugène Badoux, au nom des institutions géologiques suisses et moi-même de votre part. Puis les intimes se sont rendus à Chevilly sur les riants coteaux vaudois au pied du Jura. L'heure s'avançait; le soleil allait se coucher dans un splendide éclairage d'automne. Au cimetière M. le Pasteur H. Germond, de l'Université de Lausanne, prononça un très simple et émouvant adieu à celui dont la dépouille mortelle retournait à la terre de ses ancêtres. Au cours de ces cérémonies, nous avons eu, Paul Fallot et moi, l'occasion d'exprimer à M[me] Maurice Lugeon, à son fils Jean, Directeur de l'Office suisse de Météorologie, aussi bien qu'aux milieux officiels et scientifiques de son pays, toute votre sympathie.

MICROBIOLOGIE. — *De la myxomatose du Lapin et du Lièvre; considérations épidémiologiques et immunologiques*. Note de M. **Gaston Ramon**.

Une grave épizootie de myxomatose, due à un ultravirus mis en évidence en 1896, en Uruguay par Sanarelli (¹), sévit actuellement et pour la première fois en France sur les lapins de garenne, sur les lapins domestiques et aussi sur le lièvre. Elle a atteint, ces derniers temps, certains pays voisins (²).

Il s'agit d'une épizootie non pas apparue *naturellement* mais provoquée *artificiellement* dans les circonstances suivantes : un propriétaire du département d'Eure-et-Loir (à une centaine de kilomètres environ au sud-ouest de Paris), désireux de détruire les lapins de garenne qui dévastaient les récoltes de sa ferme, s'est adressé pour cela à l'ultravirus du myxome infectieux, lequel s'était déjà montré si efficace pour cet objet, en Australie (³). Il inocula le virus

(¹) G. Sanarelli, *Zent. bl. für Bakt.*, 22, 1898, p. 865.

(²) On trouvera des détails plus complets dans notre Mémoire récemment paru : *Bull. Off. internat. des Epizooties*, 39, 1953, p. 588 et dans un autre (sous-presse) : *Bull. Off. internat. des Epizooties*, 39, 1953; voir également nos communications sur ce sujet, au Congrès international Vétérinaire, Stockholm, août 1953, et au Congrès international de Microbiologie, Rome, septembre 1953.

(³) D'après une estimation récente (*The Veterinary Record.*, 45, 1953, p. 478) l'accroissement de la production agricole qui résulte de la destruction des lapins de garenne en Australie pouvait être évalué pour la dernière campagne à près de 50 milliards de francs.

à quelques lapins capturés dans ce but, puis relâchés. Le résultat ne se fit pas attendre : bientôt les lapins de garenne vivant sur les terres de cette ferme étaient en grande partie, sinon en totalité, exterminés par la myxomatose laquelle pénétra dans les propriétés voisines.

La maladie fut identifiée, au mois d'octobre 1952, par Jacotot et Vallée ([4]) sur des lapins de la région de Rambouillet ([5]). Rapidement la myxomatose s'est répandue dans les garennes à travers la France. A l'heure actuelle, elle sévit dans le Centre, le Nord, le Sud et l'Est de la France (seul peut-être l'Ouest paraît, jusqu'ici, indemne); en peu de mois, elle a ainsi envahi une cinquantaine de départements. Elle a gagné, au cours des précédentes semaines, la Belgique, la Hollande, le Luxembourg, l'Allemagne et aussi, ces tout derniers jours, l'Angleterre (Comtés de Kent et du Sussex).

Ainsi qu'il fallait s'y attendre, les clapiers de *lapins domestiques* sont, dans de nombreuses régions, touchés par l'épizootie.

On vient de signaler plusieurs cas de myxomatose (dans les départements de l'Isère, de l'Oise, du Loiret, de l'Eure) chez le *Lièvre* qui était considéré jusqu'ici comme absolument réfractaire à cette maladie. Le diagnostic a été confirmé expérimentalement ([6]).

Il est admis que l'*Homme* n'est pas réceptif au virus du myxome infectieux et *jusqu'à présent*, aucun cas authentique de contamination humaine, même légère, n'a été signalé depuis le début de l'épizootie.

Des renseignements qui nous sont parvenus récemment nous permettent d'envisager les divers *modes de transmission* possibles de la maladie et les modes de propagation de l'épizootie.

L'infection par le virus et la diffusion de la myxomatose peuvent être réalisées directement par la contagion d'animal à animal et aussi, indirectement, par les *herbes*, par les *denrées fourragères* souillées de virus ([7]).

On a surtout accusé, dans le passé, les *insectes* et tout spécialement les moustiques, de

---

([4]) H. Jacotot et A. Vallée, *Bull. Acad. Vétérinaire*, 26, 1953, p. 25. *Voir* aussi H. Drieux, *Revue Pathol. comparée*, 52, 1953, p. 110.

([5]) Après une incubation de deux à cinq jours, la maladie débute par une blépharo-conjonctivite bilatérale. En 24 à 48 h, les paupières sont œdématiées, laissant sourdre une sécrétion conjonctivale purulente. Puis de petites tumeurs sous-cutanées de dimensions diverses apparaissent sur tout le corps, surtout à la base des oreilles et aux extrémités. La généralisation de l'œdème au museau et au nez de l'animal, lui donne un aspect léonin repoussant. L'anus et les organes génito-urinaires sont à leur tour atteints par l'œdème inflammatoire aigu. L'animal maigrit considérablement. La mort survient en général en trois à cinq jours.

([6]) P. Magallon, O. et J. Bazin, *Bull. Off. internat. des Épizooties*, 39, 1953 (nov.-déc.), sous presse, et A. Lucas, G. Bouley, C. Quinchon et L. Toucas, *id.*

([7]) Soit par les animaux malades eux-mêmes (lapins de garenne) soit par les fumiers (lapins domestiques), soit de toute autre manière.

transporter le virus myxomateux ([8]). Mais le rôle de ces derniers nous paraît très limité dans la propagation de l'épizootie actuelle car leur « rayon d'action » est relativement petit; de plus, ainsi que nous l'avons déjà fait remarquer ailleurs ([9]), la maladie s'est répandue en France durant l'hiver et au début du printemps dernier, pendant la période de l'année où il n'y a pas de moustiques.

Comme nous l'avons indiqué déjà, on peut soupçonner d'être des vecteurs du virus de Sanarelli, les *oiseaux* tels que les corbeaux, grands dépeceurs de cadavres et peut-être aussi les étourneaux que l'on suspecte fort, depuis longtemps, d'apporter le virus aphteux du continent jusque dans les îles britanniques.

Les *véhicules de toutes sortes*, depuis les voitures de ferme jusqu'aux automobiles, après avoir écrasé sur les routes, des lapins malades ou morts de myxomatose, peuvent emporter au loin et même par delà les mers (par exemple les automobiles anglaises de tourisme venant de France) des débris de cadavres chargés de virus.

L'*homme* lui-même peut se faire involontairement ou volontairement non seulement l'introducteur mais encore le propagateur de la maladie. N'a-t-on pas signalé dernièrement ([10]), un véritable trafic de lapins infectés? Des agriculteurs, désireux, eux aussi, de détruire sur le territoire de leur ferme les lapins de garenne causant des dégâts à leurs récoltes se sont procurés des animaux atteints de myxomatose et les ont transportés sur leurs terres. C'est ce qui expliquerait qu'après avoir eu son foyer initial dans le Centre de la France et après s'être propagée dans le voisinage immédiat, la maladie a été décelée simultanément dans les départements du Nord et du Midi, alors que les régions intermédiaires étaient encore indemnes.

La myxomatose ayant été identifiée, on se préoccupa de lutter contre elle, à l'aide de mesures sanitaires et également au moyen d'un *procédé de vaccination* basé sur des constatations expérimentales déjà anciennes, selon lesquelles l'inoculation de l'ultravirus du *fibrome infectieux de Shope* ([11]), affection très bénigne du lapin réputée jamais mortelle, rend cet animal réfractaire à la myxomatose. Des lapins d'expériences guéris du fibrome infectieux sont, d'après Shope, protégés contre l'infection myxomateuse provoquée par contact ou par inoculation ([12]). Le *vaccin* utilisé est préparé à partir de fibromes provoqués par l'inoculation de l'ultravirus fibromateux à des lapins. Les fibromes qui contiennent en plus ou moins grande quantité le virus sont extirpés et broyés. Le vaccin est constitué par la suspension du virus ainsi obtenu, dans un liquide glycériné. Il s'agit d'un virus-vaccin « vivant ». La vaccination consiste en une seule inoculation de ce virus-vaccin.

Depuis le début de cette année, des vaccinations en assez grand nombre ont été effectuées en France. Peut-être est-on passé un peu trop rapidement des expériences de laboratoire à la généralisation de la vaccination.

([8]) *Voir* à ce sujet, L. B. Bull, F. N. Ratcliff et G. Edgard, *XVe Congrès international Vétérinaire*, Stockholm, août, 1953.

([9]) G. Ramon, *Bull. Off. internat. des Epizooties*, **39**, 1953, p. 588.

([10]) *Société de Médecine Vétérinaire pratique*, séance du 14 octobre 1953.

([11]) R. E. Shope, *Journ. Exp. Med.*, **56**, 1932, p. 793 et 803.

([12]) R. E. Shope, *Proc. Exp. Biol. and Med.*, **38**, 1938, p. 86.

Nous ne parlerons point, ici, de la *vaccination du lapin de garenne*, très difficile à réaliser et qui, à notre avis, est un leurre. Quant aux résultats de la *vaccination du lapin domestique*, ils s'avèrent très variables. D'après les données les plus optimistes 60 à 70% des lapins seraient « immunisés » ([13]). En immunologie, une vaccination qui donne, en temps d'épizootie, cette proportion de sujets immunisés ou considérés comme tels, paraît insuffisante. On enregistre d'ailleurs des échecs complets. De plus, on signale que des *lapins bien que vaccinés présentent deux ou trois semaines après la vaccination des lésions de myxomatose* : abcès, escarres, etc. lésions qui contiennent en abondance le virus myxomateux et qui, de ce fait, risquent d'entretenir et de disperser la maladie ([14]). D'autre part, on a constaté chez certains animaux, à la suite de la vaccination contre la myxomatose à l'aide du virus fibromateux, des réactions locales, de véritables *fibromes* au point d'inoculation de ce virus-vaccin et aussi des fibromes de généralisation, ce qui tendrait à prouver que le virus de la fibromatose employé comme vaccin et tenu pour relativement inoffensif, peut acquérir un pouvoir pathogène plus élevé. On doit rappeler que Andrewes et Shope avaient observé, il y a déjà longtemps, chez des lapins d'expériences, une mutation du virus du fibrome infectieux ayant entraîné la formation d'une variante donnant des lésions beaucoup plus importantes que la souche originelle ([15]).

Ainsi, si la vaccination peut protéger, encore qu'imparfaitement et non sans inconvénients, certains clapiers pris isolément, elle n'a pu et ne peut endiguer et à plus forte raison supprimer l'épizootie de myxomatose; l'extension de la maladie, ces derniers temps, en France et dans les pays voisins le montre à l'évidence. A la date du 31 août dernier, on enregistrait en France des foyers de myxomatose dans 3909 communes (pour le lapin de garenne) et dans 3218 communes (pour le lapin domestique).

En *conclusion*, on peut dire qu'à l'heure présente, les nombreux problèmes scientifiques, techniques, économiques, que pose l'épizootie de myxomatose qui règne actuellement en Europe Occidentale et qui menace l'Europe entière sont loin d'être résolus et ils risquent de se compliquer encore. C'est pourquoi l'Office international des Epizooties a pris l'initiative de réunir incessamment, à Paris, une Conférence d'experts des pays les plus directement intéressés à cette maladie, afin d'étudier les mesures permettant de lutter contre elle avec une efficacité aussi grande que possible ([16]).

([13]) En réalité il ne s'agirait pas d'une véritable « immunité » mais d'une protection passagère due à des phénomènes d'interférence ou de prémunition. Cette protection lorsqu'elle est conférée s'établirait en quelques jours, elle ne durerait guère au delà de six mois, et seulement deux ou trois mois, d'après certains auteurs.

([14]) Au cours de ses expériences Shope avait constaté que chez les lapins guéris du fibrome infectieux, puis inoculés avec le virus myxomateux (par voie testiculaire), il n'y a pas destruction de ce dernier qui peut être transmis en série à d'autres lapins sans perdre son pouvoir d'infection mortelle pour le lapin normal (neuf). *Journ. Exp. Med.*, 63, 1936, p. 43.

([15]) ANDREWES et SHOPE, *Journ. Exper. Med.*, 63, 1936, p. 179.

([16]) Cette Conférence aura lieu à dater du 13 novembre.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Les fonctions hypercomplexes à n dimensions d'une variable hypercomplexe à p dimensions.* Note de M. **Maurice Fréchet.**

Pour arriver, à une application géométrique à la *théorie des surfaces*, l'auteur généralise sa définition précédente [1] des fonctions « para-analytiques », du cas où les nombres de dimensions, n, de la fonction et, p, de la variable, sont égaux, au cas où ils sont inégaux. Le cas où $n=3$, $p=2$ conduira à l'application géométrique.

Introduction. — Soit $\Phi(w)$ un nombre hypercomplexe à n dimensions dépendant d'un nombre hypercomplexe w à n dimensions.

Nous avons défini récemment [1] la dérivation de $\Phi(w)$ relativement à une règle déterminée de multiplication hypercomplexe.

Grâce à cette définition, nous avons pu étendre [2] à n dimensions un certain nombre de propriétés générales des fonctions analytiques classiques. Ce nombre s'est accru en distinguant parmi les fonctions considérées celles que nous avons appelées fonctions *paraanalytiques*.

Les résultats ainsi obtenus nous ont encouragé à poursuivre la généralisation en l'étendant au cas où les nombres de dimensions de la variable w et de la fonction $\Phi(w)$ ne sont pas nécessairement les mêmes.

Définition. — Soient $f_1, f_2, \ldots, f_n$, n vecteurs unitaires portés sur n axes; $e_1, \ldots, e_p$, p vecteurs unitaires portés sur p axes,

$$w = x_1 e_1 + \ldots + x_p e_p,$$
$$\Phi(w) = X_1(x_1, \ldots, x_p) f_1 + \ldots + X_n(x_1, \ldots, x_p) f_n.$$

Nous dirons que $\Phi(w)$ est *dérivable* pour $w = w_0 = x_{10} e_1 + \ldots + x_{p0} e_p$, *relativement* à la règle R ci-dessous si : 1° $X_1, \ldots, X_n$ sont différentiables pour $w = w_0$; 2° le quotient $d\Phi/dw$ est, pour $w = w_0$, indépendant de dw, *c'est-à-dire*, s'il existe un nombre hypercomplexe $\Phi'_1 f_1 + \ldots + \Phi'_n f_n$ — que nous représenterons par $\Phi'(w_0)$ — *indépendant* de $dx_1, \ldots, dx_n$ et tel que

$$(1) \qquad d\Phi = \Phi'_{w_0} . dw,$$

la multiplication étant effectuée suivant la règle R, supposée de forme telle que

$$(2) \qquad f_k . e_r = \sum_{h=1}^{n} a_{krh} f_h.$$

Et nous appellerons $\Phi'(w_0)$, la *dérivée* de $\Phi(w)$ pour $w = w_0$, *relativement* à la règle R.

---

[1] *Comptes rendus*, **236**, 1953, p. 1832.
[2] *Comptes rendus*, **236**, 1953, p. 2191 et 2364.

Nous dirons que $\Phi(w)$ est *paraanalytique* relativement à la règle R pour $w = w_0$ si $\Phi(w)$ admet, au voisinage de w_0, une infinité de dérivées (successives) relativement à R.

Il est clair que la dérivée $\Phi'(w)$, relativement à R, d'une fonction paraanalytique relativement à R, pour $w = w_0$, est aussi paraanalytique relativement à R pour $w = w_0$.

Cas de $n = 3$, $p = 2$. Dans la suite, nous nous limiterons à ce cas, en vue d'une application géométrique qui sera présentée dans une seconde Note. [Car $X_1(x_1, x_2)$, $X_2(x_1, x_2)$, $X_3(x_1, x_2)$ peuvent être considérés comme déterminant une représentation paramétrique d'une surface].

THÉORÈME I. — *Dans le cas* $n = 3$, $p = 2$, *pour qu'une fonction hypercomplexe* $\Phi(w)$ *soit paraanalytique pour* $w = w_0$, *relativement à une règle* R *de la forme* (2), *il faut et il suffit qu'au voisinage de* w_0 : 1° $\Phi(w)$ *ait au moins* TROIS [3] *dérivées successives relativement à* R; 2° $\Phi(w)$ *soit indéfiniment différentiable.*

THÉORÈME II. — Dans le même cas : $n = 3$, $p = 2$, *toute fonction hypercomplexe* $\Phi(w)$ *paraanalytique* pour $w = w_0$, relativement à une règle R de la forme (2), *peut être ramenée à l'une des dix formes canoniques du tableau ci-dessous* au moyen de transformations linéaires et biunivoques convenables effectuées sur X_1, X_2, X_3 d'une part, sur x_1, x_2, d'autre part.

TABLEAU.

$$w = x_1 e_1 + x_2 e_2,$$

$$\Phi(w) = X_1 f_1 + X_2 f_2 + X_3 f_3;$$

$$\text{I.} \begin{cases} \text{I}_a : & X_1 = \lambda, \quad X_2 = (a x_1 + b x_2 + a_1), \quad X_3 = (b x_1 + c x_2 + b_1), \\ \text{I}_b : & X_1 = \lambda, \quad X_2 = a x_1 + a_1; \quad X_3 = b x_1^2 + b_1 x_1 + M(x_2); \end{cases}$$

$$X_1 = A(x_1). \begin{cases} \text{II} : & X_2 = B(x_1) \begin{cases} \text{II}_a : & X_3 = C(x_2), \\ \text{II}_b : & X_3 = x_2 A'(x_1) + C(x_1), \\ \text{II}_c : & X_3 = C(x_1); \end{cases} \\ \text{III} : & X_2 = B(x_2), \quad X_3 = C(x_1 + x_2); \\ \text{IV} : & X_2 = x_2 A'(x_1) + B(x_1); \quad X_3 = C(x_2); \\ \text{V} : & X_2 = x_2 A'(x_1) + B(x_1); \quad X_3 = \frac{1}{2} x_2^2 A''(x_1) + x_2 B'(x_1) + C(x_1); \\ \text{VI} : & \begin{cases} X_2 + i X_3 = f(x_1 + i x_2), \\ f(z) \text{ fonction analytique de } z \text{ pour } z = x_{10} + i x_{20}; \end{cases} \\ \text{VII} : & X_1 = a x_1 + a_1, \quad X_2 = a x_2 + a_2, \quad X_3 = b x_1 + M(x_2). \end{cases}$$

Dans ce tableau, les fonctions $A(x_1)$, $B(x_1)$, $C(x_2)$, ... doivent être supposées indéfiniment dérivables pour $x_1 = x_{10}$, $x_2 = x_{20}$.

---

[3] Ce nombre peut être réduit dans la plupart des cas. *Voir* la remarque I dans la suite.

Remarque. — I. Dans le théorème I, le nombre de dérivations exigé, peut être réduit à deux dans les cas I_a et VII, et à une seule dans les cas II à VI; c'est dans le cas I_b seulement qu'il en faut trois.

II. Les transformations mentionnées ci-dessus se traduisent par des transformations similaires de Φ'_1, Φ'_2, Φ'_3, de f_1, f_2, f_3, de e_1, e_2. Il en résulte des formes canoniques (correspondant aux dix formes canoniques du tableau ci-dessus) pour $\Phi'(w)$, pour la règle R de multiplication et pour les équations aux dérivées partielles qui lient X_1, X_2, X_3. Pour abréger, nous reporterons ces autres formes canoniques à un mémoire plus détaillé.

M. **Elias Melin** adresse en hommage à l'Académie quatre tirages à part des Notes suivantes : 1° *Physiology of Mycorrhizal relations in Plants;* 2° *Transfer of Radioactive Phosphorus to Pine Seedlings by Means of Mycorrhizal Hyphæ;* 3° *Transport of Labelled Nitrogen from an Ammonium Source to Pine Seedlings through Mycorrhizal Mycelium;* 4° *Transfer of Labelled Nitrogen from Glutamic Acid to Pine Seedlings through the Mycelium of* Boletus variegatus (*Sw.*) *Fr.*; ces trois dernières en collaboration avec M. Harald Nilsson.

Les Ouvrages suivants sont présentés :

par M. **Émile Borel** : *Théorie des fonctions aléatoires*, par André Blanc-Lapierre et Robert Fortet. Préface de M. Georges Darmois;

par M. **André Danjon** : Observatoire de Paris. *Atlas de profils lunaires*, par Th. Weimer.

DÉSIGNATIONS.

M. **Pierre-Paul Grassé** est désigné pour représenter l'Académie au **XIe Congrès Ornithologique International** qui aura lieu à Bâle, du 29 mai au 5 juin 1954.

CORRESPONDANCE.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° *The Catalogue of Kyushu University* (Fukuoka).

2° Congrès géologique international. XIXe Session, Alger, 1952. *Livrets guides des excursions au Maroc.*

ALGÈBRE. — *Analyse harmonique dans les groupes localement compacts.* II. Note (*) de M. **Shin-Ichi Matsushita**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

Applications des résultats établis dans une Note précédente ([1]), formules généralisées de Plancherel, d'inversion de Fourier, de Parseval et, dans le cas général où un groupe est localement compact, mais n'est ni abélien ni unimodulaire.

Considérons un groupe G localement compact; en lui appliquant les Propositions et Théorème 1 de ma Note précédente ([1]), on obtient :

Théorème 2 (Formule de Plancherel). — *La somme directe* $H_0 = \Sigma \oplus L^{1,2}(G)/I_\varphi$ *(pour* $\varphi \in V_0$*) est aussi un espace pré-hilbertien relatif à* $(X_f, X_g)_H = \int_{V_0} (X_f, X_g)_\varphi d\varphi$ *et* $\|X_f\|_H^2 = (X_f, X_f)_H = f^*f(e)$; *alors, en complétant* H_0 *pour cette norme, on obtient un espace hilbertien* H *qui est isométriquement isomorphe à* $L^2(G)$.

En effet, $f^*f(e) = \int_G \overline{f(x^{-1})}\,\rho(x) f(x^{-1}e)\,dx = \int_G |f(x)|^2\,dx$.

3. $(B_c)_K$ est partout dense dans L_c, d'où si $f \to f_0$ (fortement) dans $L(G)$, $f \in (B_c)_K$ et $f_0 \in L_c$, alors $f(e) \to f_0(e)$ et de plus $\tilde{f} \to \tilde{f}_0$ uniformément sur V_0, puisque $|\tilde{f}(\varphi)| \leq \|f\|$ pour tout φ de V_0. En posant $f_x(.) = f(x^{-1})$, $f \in L_c$ entraîne $f_x \in L_c$ pour tout $x \in G$, et

$$f(x) = f_{x^{-1}}(e) = \int_{V_0} \tilde{f}_{x^{-1}}(\varphi)\,d\varphi;$$

si alors on pose $\varphi_{\tilde{f}}(x) = \tilde{f}_{x^{-1}}(\varphi)/\tilde{f}(\varphi)$ pour $\tilde{f}(\varphi) \neq 0$, ou bien $= 1$ pour $\tilde{f}(\varphi) = 0$, on a toujours $\tilde{f}_{x^{-1}}(\varphi) = \varphi_{\tilde{f}}(x)\tilde{f}(\varphi)$ pour tout x([2]), d'où il vient

Proposition 3. — *Pour* $\tilde{f} \in \tilde{L}_c$, *on a*

$$f(x) = \int_{V_0} \varphi_{\tilde{f}}(x)\tilde{f}(\varphi)\,d\varphi \qquad \textit{(Formule d'inversion de Fourier).}$$

Théorème 3. — *Soit* P *l'application isométriquement isomorphe de* $L(G)$ *sur* H; *alors on a les relations, pour f quelconque de* $L^2(G)$,

$$Pf(\varphi) = l.\,e.\,m. \int_G \overline{\xi_\varphi(x)} f^\lambda(x)\,dx,$$

$$f(x) = l.\,e.\,m. \int_{V_0} \varphi_{\tilde{f}^\lambda}(x)\tilde{f}^\lambda(\varphi)\,d\varphi,$$

où $\tilde{f}^\lambda = Pf^\lambda$ *et* $f^\lambda \to f$ *(dans* $L^2(G)$*)* ([3]).

(*) Séance du 28 octobre 1953.

([1]) *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 955. Nous renvoyons à cette Note dont nous conservons la terminologie et les notations.

([2]) Si $\tilde{f}(\varphi) = 0$, alors $\tilde{f}_x(\varphi) = 0$ pour tout x, puisque I_φ est fermé.

([3]) Le mot « l. e. m. », limite en moyenne, désigne la convergence forte dans l'espace hilbertien considéré.

THÉORÈME 4. — *On peut choisir* $\{f^{\lambda}\}$ *comme suit; pour une famille convenablement choisie d'ensembles compacts* $\{K_{\lambda}\}$, $f^{\lambda}=f^{K_{\lambda}}$ *qui est définie par* $f^{K_{\lambda}}(x)=f(x)$ *si* $x\in K_{\lambda}$ *et* $=0$ *si* $x\overline{\in} K_{\lambda}$; *par suite, on obtient encore*

$$\tilde{f}(\varphi)=l.\underset{\lambda}{e.}m.\int_{K_{\lambda}}\overline{\xi_{\varphi}(x)}f(x)\,dx.$$

4. Si G est abélien, $V_0=\hat{G}$ et $\varphi_{\chi}(x)=\chi(x)$ (un caractère de G) pour tout $\tilde{f}$, $f\in L_c$; on a alors

$$\widetilde{f^{\star}f}(\chi)=\iint_{G}\overline{f(x)}f(y)\chi(xy^{-1})\,dx\,dy=\overline{\tilde{f}(\chi)}\tilde{f}(\chi)=|\tilde{f}(\chi)|^{2},$$

d'où $\|X_f\|_{H}^{2}=\int_{\hat{G}}|\tilde{f}(\chi)|^{2}d\chi$, c'est-à-dire $H\subset L^{2}(\hat{G})$. En tenant compte du théorème de la dualité, on conclut que $H=L^{2}(\hat{G})$ et $L^{2}(G)\cong L^{2}(\hat{G})$ isométriquement; ce qui montre que nos extensions sont évidemment naturelles.

5. Appliquons ces constructions aux résultats classiques connus;

THÉORÈME 5 (Formule de Parseval). — *Si* $f\in L(G)$ *et* $g\in L_c$, *on a*

$$\int_{V_0}\widetilde{f^{\star}g}(\varphi)\,d\varphi=\int_{G}\overline{f(x)}\,g(x)\,dx.$$

En effet, $f^{\star}g$ est aussi $\in L_c$ et $f^{\star}g(e)=\int_{G}\overline{f(x)}\,g(x)\,dx$; en particulier, si G est abélien et si l'on a $g(x)=\int_{\hat{G}}\tilde{g}(\chi)\chi(x)\,d\chi$ pour $\tilde{g}\in L(\hat{G})$, alors $g\in L_c$ et $\widetilde{f^{\star}g}(\chi)=\overline{\hat{f}(\chi)}\,\hat{g}(\chi)$, d'où résulte

$$\int_{\hat{G}}\tilde{f}(\chi)\,\tilde{g}(\chi)\,d\chi=\int_{G}f(x)\,g(x)\,dx.$$

D'une façon générale, on voit que

$$\int_{V_0}\varphi_{\widetilde{f^{\star}g}}(t)\,\widetilde{f^{\star}g}(\varphi)\,d\varphi=\int_{G}\overline{f(x)}\,g(x^{-1}t)\,dx;$$

il en est une généralisation du théorème classique de « convolution ».

ALGÈBRE. — *Un critère d'irréductibilité des polynomes à coefficients entiers sur le corps des nombres rationnels.* Note de M. **MAURICE PARODI**, présentée par M. Henri Villat.

Les résultats relatifs à la localisation des valeurs caractéristiques d'une matrice dans le champ complexe permettent, ainsi que nous l'avons signalé, de trouver des critères d'irréductibilité des polynomes sur le corps envisagé (1). Étant donné le polynome à coefficients entiers réels

$$f(x)=x^{n}+a_1x^{n-1}+\ldots+a_{n-1}x+a_n,$$

(1) M. PARODI, *Comptes rendus*, 231, 1950, p. 97.

nous avons montré, en nous appuyant sur un théorème de M. A. Brauer ([2]), que l'on pouvait établir très simplement le critère de M. O. Perron

$$(1) \qquad |a_1| > 1 + \sum_{k=2}^{n} |a_k|.$$

Nous nous proposons de donner un critère valable dans le cas où le coefficient a_1 est nul, dans l'hypothèse $n \geqq 3$.

On sait qu'un polynome est irréductible si $(n-2)$ de ses zéros se trouvent dans le cercle-unité et si les deux autres, *imaginaires conjugués*, ont un module supérieur à un ([3]).

Considérons la matrice A, de forme classique, dont les valeurs caractéristiques sont les zéros de $f(x)$ et formons son carré ; dans l'hypothèse $a_1 = 0$, cette matrice d'ordre n_1 s'écrit

$$A^2 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 & \ldots & 0 & 0 \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \ldots & 0 & 1 \\ -a_n & -a_{n-1} & -a_{n-2} & -a_{n-3} & \ldots & -a_2 & 0 \\ 0 & -a_n & -a_{n-1} & -a_{n-2} & \ldots & -a_3 & -a_2 \end{pmatrix}$$

et ses valeurs caractéristiques, qui sont les carrés de celles de A, donc les carrés des zéros de $f(x)$, se situent dans le domaine formé par les circonférences

$$|z| \leqq 1 \qquad |a_2 + z| \leqq \sum_{k=3}^{n} |a_k|.$$

Or, nous savons que si le domaine des valeurs caractéristiques d'une matrice d'ordre n se décompose en domaines distincts $D_\nu (\nu \leqq n)$ formés chacun de N_ν circonférences qui peuvent être confondues $\left(\sum_{N} N_\nu = n\right)$, la matrice possède N_ν valeurs caractéristiques dans chacun des domaines D_ν ([4]).

Exprimons que la matrice A^2 a $(n-2)$ valeurs caractéristiques dans le cercle unité, les deux autres étant de module supérieur à l'unité ; il suffit que l'on ait

$$(2) \qquad |a_2| > 1 + \sum_{k=3}^{n} |a_k|.$$

Si les coefficients de $f(x)$ satisfont à cette relation, le polynome $f(x)$ aura manifestement $(n-2)$ zéros dans le cercle unité, les deux autres étant à l'extérieur de ce cercle.

([2]) A. Brauer, *Duke Math. J.*, 13, 1946, p. 387.

([3]) O. Perron, *Journal de Crelle*, 132, 1906, p. 288.

([4]) M. Parodi, *Mém. Sc. Math.*, 143, p. 32, Paris, Gauthier-Villars, 1952.

Le polynome sera irréductible si, la condition (2) étant satisfaite, les deux zéros de module plus grand que un sont imaginaires conjugués.

Deux cas peuvent se présenter :

a. $a_2 > 0$; les deux valeurs caractéristiques de A^2 de module supérieur à 1 sont, ou imaginaires conjuguées, ou réelles et négatives; les zéros correspondants de $f(x)$ sont donc *imaginaires;* la condition (2) jointe à la relation $a_2 > 0$ assure donc l'irréductibilité du polynome.

b. $a_2 < 0$; la condition (2) étant satisfaite, le polynome sera irréductible, s'il ne change pas de signe dans les deux intervalles

$$\left(-\sqrt{-a_2-\sum_{k=3}^{n}|a_k|},\ -\sqrt{-a_2+\sum_{k=3}^{n}|a_k|}\right).$$

$$\left(\sqrt{-a_2-\sum_{k=3}^{n}|a_k|},\ \sqrt{-a_2+\sum_{k=3}^{n}|a_k|}\right).$$

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur une extension à deux variables de la fonction de Mittag-Leffler*. Note de MM. **Pierre Humbert** et **Paul Delerue**, présentée par M. Henri Villat.

Le calcul symbolique permet d'obtenir très facilement, comme l'a montré l'un de nous (1) d'intéressantes propriétés de la fonction de Mittag-Leffler

$$E_\alpha(x) = \sum_m \frac{x^m}{\Gamma(m\alpha+1)}$$

dont l'image est particulièrement simple, puisque

$$E_\alpha(t^\alpha) \supset \frac{p^\alpha}{p^\alpha - 1},$$

ainsi que celles d'une fonction introduite et étudiée par R. P. Agarwal (2) comme généralisation à deux indices

$$E_{\alpha,\beta}(x) = x^{\frac{\beta-1}{\alpha}} \sum_m \frac{x^m}{\Gamma(m\alpha+1)}.$$

Nous avons pensé qu'il serait intéressant d'appliquer le calcul symbolique à deux variables à une fonction que l'on pourrait envisager comme extension à deux variables de la fonction de Mittag-Leffler. Considérons donc la fonction

$$\mathcal{E}_{\alpha,\beta}(x, y) = \sum_m \sum_n \frac{x^{m+\frac{\beta(n+1)-1}{\alpha}}\, y^n}{\Gamma[m\alpha+(n+1)\beta]\,\Gamma(n\beta+1)}$$

---

(1) P. Humbert, *Comptes rendus*, **236**, 1953, p. 1467.

(2) *Comptes rendus*, **236**, 1953, p. 2031.

qui peut s'écrire aussi

$$\mathcal{E}_{\alpha,\beta}(x, y) = \sum_n \frac{y^n}{\Gamma(n\beta+1)} E_{\alpha,(n+1)\beta}(x).$$

Son image se trouvera facilement par les règles du calcul symbolique à deux variables

$$\mathcal{E}_{\alpha,\beta}(x^\alpha, y^\beta) \supset \frac{p^{\alpha+1} q^\beta}{(p^\alpha - 1)(p^\beta q^\beta - 1)}.$$

A l'aide de cette image, on peut indiquer diverses propriétés que nous nous proposons de développer ultérieurement. Nous nous contenterons de citer la relation intégrale suivante

$$\mathcal{E}_{\alpha,\beta}(x^\alpha, y^\beta) = \mathcal{E}_{2\alpha,\beta}(x^{2\alpha}, y^\beta) + \int_0^x \frac{(x-s)^{\alpha-1}}{\Gamma(\alpha)} \mathcal{E}_{2\alpha,\beta}(s^{2\alpha}, y^\beta)\, ds$$

et de noter que le procédé employé pour établir cette propriété permet d'obtenir pour la fonction de Mittag-Leffler, l'intéressant résultat

$$E_\alpha(x) + E_\alpha(-x) = 2\, E_{2\alpha}(x^2)$$

qui généralise pour α quelconque la formule du cas $\alpha = 1$:

$$e^x + e^{-x} = 2\, \mathrm{ch}\, x.$$

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Contrainte turbulente pariétale.* Note de M. **Adalbert Oudart**, présentée par M. Maurice Roy.

Dans la méthode de Gruschwitz-Walz (1) concernant le calcul de la couche limite turbulente en fluide compressible, il est fait usage d'une formule, introduite vers 1947 pour exprimer *a priori* la contrainte turbulente pariétale (2).

Les résultats expérimentaux obtenus au cours des trois ou quatre dernières années, en particulier par Chapman et Kester (3) montrent que la formule utilisée doit être rectifiée.

Il s'ensuit une modification simple de la méthode précitée.

1. *Formule de la contrainte.* — Le mémoire de Chapman et Kester marque une étape qui paraît décisive dans la question de la contrainte turbulente, étape qui exige de réviser la méthode utilisée. Rappelons d'abord la formule postulée en 1947 (indices : p, paroi; e, écoulement sain)

$$\frac{\mathcal{C}_p}{\rho_e K_e^2} = 0{,}01255 \left(\frac{u_e \delta_2}{\frac{\mu_p}{\rho_e}} \right)^{-\frac{1}{4}}. \tag{1}$$

(1) Ad. Oudart, *P. S. T. du Ministère de l'Air*, n° 223, p. 50 à 60.

(2) *Loc. cit.*, (1), p. 5-6.

(3) *J. of Aer. Sci.*, 20, n° 7, juillet 1953, p. 441 à 448.

Les résultats expérimentaux conduisent, pour la couche-limite de plaque plane supposée partout turbulente, à une relation de la forme :

$$(2) \qquad \frac{C_{fm}}{C_{fm\,incompressible}} = R(M_\infty),$$

C_{fm} étant le coefficient de frottement pariétal moyen en fluide compressible; M_∞ le nombre de Mach de l'écoulement uniforme ambiant.

La fonction $R(M_\infty)$ purement expérimentale est fournie par le tableau ci-après :

M_∞..........	0	1,5	2	3	4
R...........	1	0,81	0,74	0,62	0,53

En évaluant $C_{fm\,incomp}$ par la relation de Blasius, en supposant un profil de distribution des vitesses de la forme :

$$\frac{u}{u_e} = \left(\frac{y}{\delta}\right)^{\frac{1}{7}}$$

et en tenant compte des relations presque immédiates :

$$\frac{\delta_2}{\delta_{2\,incomp}} = \frac{C_T}{C_{T\,incomp}} = \frac{C_{fm}}{C_{fm\,incomp}},$$

valables dans le cas de la relation (2), on est conduit à la formule

$$(3) \qquad \frac{\mathcal{C}_p}{\rho_e u_e^2} = 0{,}01255[R(M_e)]^{\frac{5}{4}}\left(\frac{u_2\delta_2}{\frac{\mu_e}{\rho_e}}\right)^{-\frac{1}{4}},$$

qui remplace la formule (1), avec M_e substitué à M_∞ de $R(M_\infty)$ ci-dessus.

La formule (3) s'écrit encore :

$$(4) \qquad \frac{\mathcal{C}_p}{\rho_e u_e^2} = 0{,}01255\,K(M_e)\,\mathcal{R}_{\delta_2}^{-\frac{1}{4}} \qquad \text{avec} \quad \mathcal{R}_{\delta_2} = \frac{u_e\delta_2}{\frac{\mu_p}{\rho_e}}$$

et avec

$$K(M_e) = [R(M_e)]^{\frac{5}{4}}\left(\frac{\mu_e}{\mu_p}\right)^{\frac{1}{4}}.$$

2. *Modification de la méthode de Gruschwitz-Walz.* — En reprenant la P. S. T. 223 précitée, on constate que la relation d'impulsion de Karman [4]

$$(5) \qquad \frac{d\delta_2}{ds} + \delta_2\frac{1}{u_e}\frac{du_e}{ds}\left(\frac{\delta_1}{\delta_2} + 2 - M_e^2\right) = 0{,}01255\,\mathcal{R}_{\delta_2}^{-\frac{1}{4}}.$$

devient tout simplement

$$(6) \qquad \frac{d\delta_2}{ds} + \delta_2\frac{1}{u_e}\frac{du_2}{ds}\left(\frac{\delta_1}{\delta_2} + 2 - M_e^2\right) = 0{,}01255\,K(M_e)\,\mathcal{R}_{\delta_2}^{-\frac{1}{4}}.$$

---

[4] *Loc. cit.* [1], p. 54, formule (7.12).

Les raisonnements antérieurement appliqués à l'équation (5) restent immédiatement applicables à (6) en remplaçant le coefficient 0,01255 par l'expression 0,01255 K(M_e).

En suivant pas à pas la P. S. T. 223 on est conduit à la formule

$$\frac{z_i}{z_{i-1}} = \frac{F_{i-1}}{F_i} + \frac{1}{F_i}\,\frac{0{,}0157}{z_{i-1}}\int_{s_{i-1}}^{s_i} KF\,ds \tag{7}$$

au lieu de [5]

$$\frac{z_i}{z_{i-1}} = \frac{F_{i-1}}{F_i} + \frac{1}{F_i}\,\frac{0{,}0157}{z_{i-1}}\int_{s_{i-1}}^{s_i} F\,ds. \tag{8}$$

Si l'on prend pour K, une valeur moyenne K_i dans l'intervalle d'intégration l'équation (7) se réduira à (8) à condition d'y remplacer z_i, z_{i-1} par $\zeta_i = z_i/K_i$ et $\zeta_{i-1} = z_{i-1}/K$.

On aura ainsi la formule

$$\frac{\zeta_i}{\zeta_{i-1}} = f + \frac{\Delta s}{\zeta_{i-1}}\varphi. \tag{9}$$

où f et φ sont les fonctions de la P. S. T. 223.

ζ se calculera ainsi par l'abaque de Walz [6]; et l'on déterminera ensuite l'épaisseur d'impulsion δ_2 le long du profil sans difficulté, d'où la résistance de frottement.

AÉRODYNAMIQUE. — *Profils de vitesse de couche limite le long d'une plaque plane en fluide compressible.* Note de MM. **Gérard Gontier** et **André Martinot-Lagarde**, présentée par M. Joseph Pérès.

L'auteur montre que les profils de vitesse dans la couche limite, laminaire ou turbulente, le long d'une plaque plane sont, jusqu'au nombre de Mach d'approche 0,8 et pour de faibles taux de variation du nombre de Mach le long de la plaque, identiques aux profils obtenus en fluide incompressible.

Continuant l'étude de l'influence de la compressibilité sur la distribution des vitesses dans la couche limite le long d'une plaque plane [1], nous avons fait des essais à nombre de Mach d'approche $M_0 \leqq 0{,}8$ et avec variation linéaire du nombre de Mach M le long de la frontière de la couche limite. Nous calculons la vitesse locale v à partir de la pression d'arrêt en supposant que la température d'arrêt est constante dans la couche limite.

---

(5) *Loc. cit.* (1), p. 57, ligne 11. Pour la signification des symboles, il est nécessaire de se reporter à cette publication.

(6) *Loc. cit.* (1), p. 90, pl. IV.

(1) G. Gontier, *La Recherche Aéronautique*, 24, 1951, p. 3.

A chaque abscisse x à partir du bord d'attaque, nous formons les rapports entre les vitesses v et la vitesse V à la frontière de la couche limite et les rapports entre les distances y à la plaque et la distance Δ telle que pour $y = \Delta$ on ait $v/V = 0{,}722$: la convention fixant Δ est choisie de façon que la pente de la courbe $v(y)$ en $y = \Delta$ ne soit ni trop grande ni trop petite; de plus Δ a une signification simple : en fluide incompressible, dans une couche limite turbulente établie, Δ est égal à l'épaisseur de déplacement δ_1. L'expérience donne Δ avec une précision plus grande que les différentes épaisseurs introduites usuellement, l'épaisseur de la couche limite, ou bien la distance δ à laquelle $v/V = 0{,}99$, ou même l'épaisseur δ_1 bien qu'obtenue par intégration.

La plaque se trouvait dans la chambre d'expériences d'une soufflerie sonique à parois réglables (²). Nous avons pris soin que, le long du nez de la plaque, la vitesse croisse toujours à partir du bord d'attaque. L'expérience nous a montré qu'on peut prendre un nez ogival à profil symétrique formé par deux arcs de cubique $\eta = a\xi^3$: il suffit que le rapport de la hauteur de l'ogive à l'épaisseur de la plaque soit supérieur à 8.

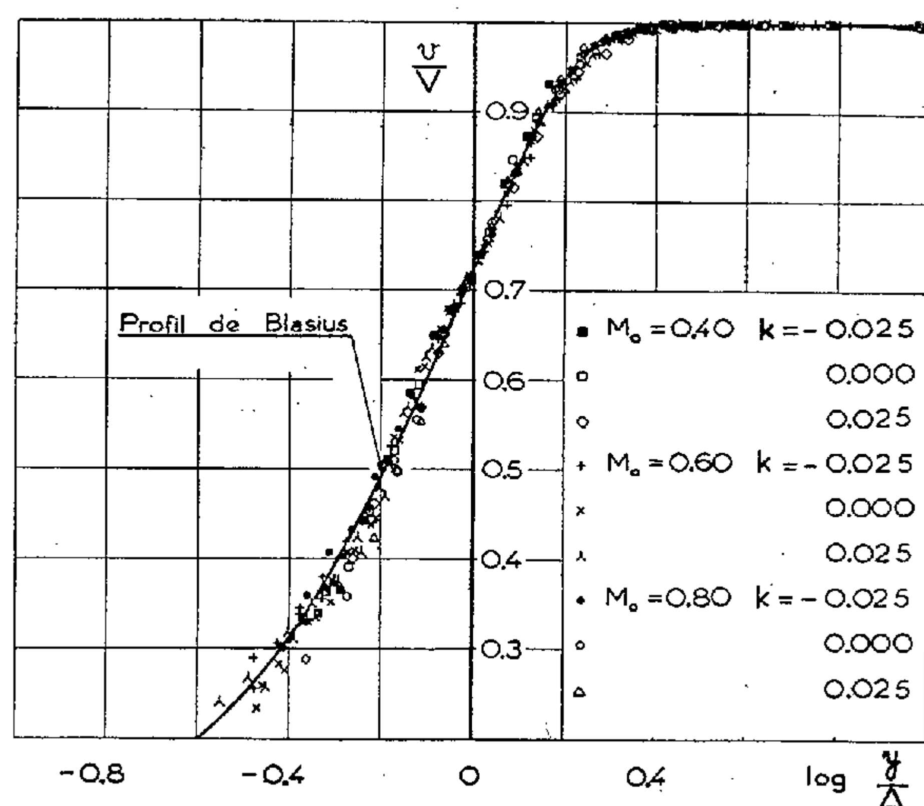


Fig. 1. — Couche limite laminaire. k est la valeur pour $x = 100$ mm du paramètre sans dimension $(x/M_0)\,(dM/dx)$.

La sonde d'exploration de la pression d'arrêt avait un orifice de $0{,}05 \times 1$ mm; on faisait varier y grâce à une came logarithmique qui glissait le long de la plaque; on avait alors sur y une précision relative acceptable même pour y petit : $dy/y \leq 0{,}01$ pour $y > 1$ mm, $dy/y \leq 0{,}05$ pour $0{,}3 < y < 1$ mm. Le dispositif conduit directement à représenter v/V en fonction de $\log(y/\Delta)$.

En régime laminaire établi, le profil de vitesse (*fig.* 1) et la loi de variation

(²) A. Martinot-Lagarde et G. Gontier, *Comptes rendus*, **232**, 1951, p. 2288.

de δ en fonction de x que nous avons observés sont d'accord avec les résultats de Blasius ([3]) en fluide incompressible.

Nous avons déclenché la transition plus en amont en produisant une agitation notable de l'écoulement hors de la couche limite. En régime turbulent établi,

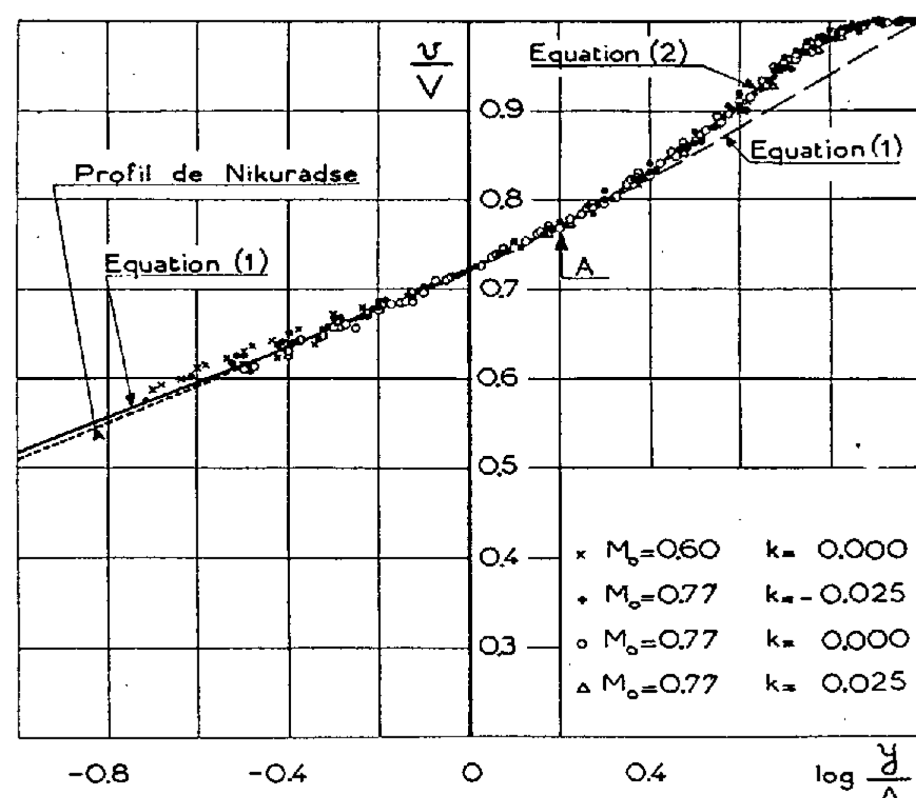


Fig. 2. — Couche limite turbulente. A est le point de raccordement des équations (1) et (2).

nous avons obtenu un profil unique (*fig.* 2), très voisin du profil dit « universel » de Nikuradse ([4]) en fluide incompressible, et bien représenté par les deux arcs suivants :

pour $y/\Delta \leqq 1{,}6$:

$$\frac{v}{V} = 0{,}722\left(\frac{y}{\Delta}\right)^{\frac{1}{7}}; \tag{1}$$

pour $1{,}6 \leqq y/\Delta \leqq 7{,}95$:

$$\frac{v}{V} = 1 - 0{,}00565\left(7{,}95 - \frac{y}{\Delta}\right)^2; \tag{2}$$

(1) est la distribution donnée initialement par Prandtl ([5]) pour la couche limite. (2) est du type de la distribution donnée par Bazin ([6]) pour les canaux à section rectangulaire ; il y a même bon accord numérique entre nos résultats sur la couche limite et ceux de Bazin sur les canaux très larges.

([3]) *Z. Math. Phys.*, **56**, 1908, p. 1-37.

([4]) *Z. W. B. D. V. L.*, 1942, Traduction G. R. A., n° **644**.

([5]) *Aerod. Vers. Anst. Göttingen*, **3**, 1927, p. 1.

([6]) *Mém. Acad. Sc.*, **19**, 1865, p. 26, 228 et 233.

RADIO-ASTRONOMIE. — *Vérification à l'aide d'un radar de l'altitude de disparition des traînées météoriques dont le radiant est connu.* Note de M. **Pierre Volmer**, présentée par M. Pierre Lejay.

On sait que la réflexion sur les traînées météoriques des ondes radioélectriques de fréquence supérieure à 60 Mc est spéculaire ([1]), ([2]). A une heure donnée, les météores d'un même essaim décrivent des trajectoires parallèles à la direction de leur radiant. Si l'on utilise une même station S comme émettrice et réceptrice (*fig.* 1) les points où se produiront les échos

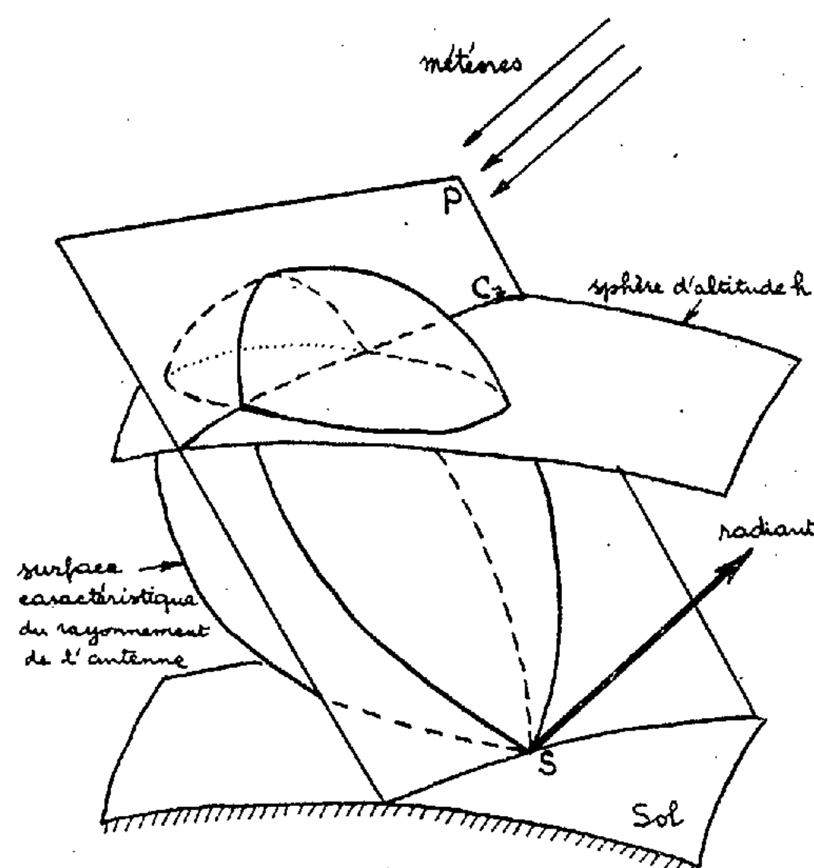


Fig. 1.

observés seront dans le plan P passant par S et normal à la direction du radiant. Si, en outre, toute trace d'ionisation météorique disparaît à une altitude h, les points de réflexion les plus rapprochés de S seront sur l'arc de cercle C, intersection de P et de la sphère d'altitude h. En fait, l'aérien utilisé étant directif, les plus proches échos observables seront sur la partie de C intérieure à la surface caractéristique du rayonnement ([3]), ([4]). Connaissant celle-ci et la position du radiant, c'est-à-dire de P, à une heure donnée, on peut calculer la distance d_m des plus proches échos théoriquement observables. Comme le radian, participe au mouvement diurne, d_m varie avec le temps. En comparant les courbes représentatives des variations de d_m en fonction du

([1]) J. A. Pierce, *Proc. Inst. Rad. Eng.*, 26, 1938, p. 892.

([2]) J. S. Hey et Stewart, *Proc. Phys. Soc.*, 49, 1947, p. 858.

([3]) J. A. Clegg, *Phil. Mag.*, 7e série, 39, 1948, p. 577.

([4]) A. C. B. Lovell et J. A. Clegg, *Radio Astronomy*, Londres, 1952.

temps, tracées pour diverses valeurs de l'altitude minima h d'évanouissement des traînées, aux plus proches échos réellement observés on déduit la valeur de h la plus probable.

Les observations s'étendent de la période du 11 au 13 août 1952 (essaim des Perséides), avec interruption lorsque la position du radiant ne permettait pas de mesures. La station de radar (ancien radar de surveillance de la marine) est installée à l'Observatoire de Meudon. Ses caractéristiques sont les suivantes : longueur d'onde : 4 m; puissance en crête : 100 kW environ; fréquence de récurrence des impulsions : 250 c.s^{-1}; durée des impulsions : 8 μs; aérien Chireix-Mesny, direction principale du rayonnement : azimut Est, hauteur : 37°; gain total : 16 dB environ; ouverture à 3 dB : 15° environ de part et d'autre de la direction privilégiée; polarisation verticale.

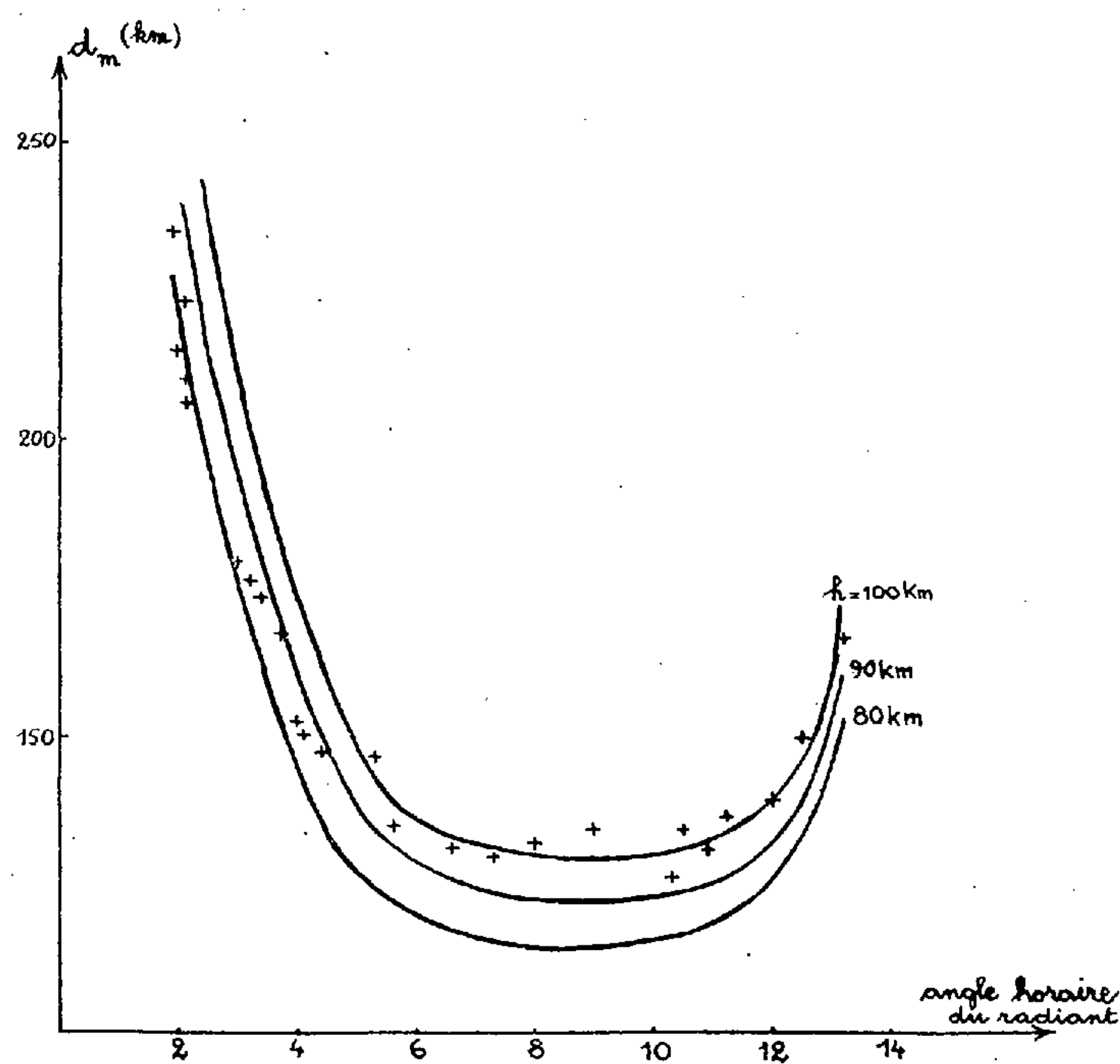


Fig. 2.

La figure 2 représente en fonction de l'angle horaire du radiant et pour une période de temps ramenée à un jour :

1° La distance calculée d_m des plus proches échos théoriquement observables pour trois valeurs de l'altitude h où la densité d'ionisation météorique est inférieure à la densité de coupure relative à la fréquence employée (75 mégacycles)

2° les distances des plus proches échos observés.

On voit que l'altitude moyenne d'évanouissement des traînées se situe aux environs de 85 km. Elle décroît en même temps que la distance zénithale

du radiant. Ce résultat semblerait indiquer que les météores, pénétrant dans l'ionosphère sous l'incidence normale s'y enfoncent plus profondément. Il est d'autant mieux marqué que la distance des échos étant plus grande, l'affaiblissement du signal était plus grand. Il n'a pas été possible d'obtenir des résultats quantitatifs à ce sujet, la fréquence de récurrence trop élevée (250 cycles) ne permettant pas des portées suffisantes.

PHYSIQUE MATHÉMATIQUE. — *Sur un problème de la théorie de la chaleur et sa solution au moyen des transformations de Fourier et de Laplace.* Note de Mlle **Huguette Delavault**, présentée par M. Henri Villat.

Nous utiliserons ici successivement une transformation de Fourier à deux variables par rapport aux variables d'espaces et une transformation de Laplace à une variable par rapport à la variable temps. Nous aurons ainsi

$$\varphi(u, v, w) = \int_0^{\infty} e^{-ut}\left[\frac{1}{2\pi}\iint_{-\infty}^{+\infty} e^{i(vx+wy)} f(t, x, y)\, dx\, dy\right] dt.$$

Nous noterons

$$\mathcal{F}_{xy}[f(t, x, y)] = F(t, v, w) \underset{t}{\supset} \varphi(u, v, w).$$

On sait qu'en général, on a

$$f(t, x, y) = \frac{1}{2\pi}\iint_{-\infty}^{+\infty} e^{-i(vx+wy)}\left[\frac{1}{2i\pi}\int_{c-i\infty}^{c+i\infty} e^{ut}\varphi(u, v, w)\, du\right] dx\, dy.$$

A partir de ces formules, on a les expressions

$$\mathcal{F}_{xy}\left[\frac{\partial^2 f}{\partial x^2}\right] = -v^2 F(t, v, w) \quad \text{en supposant } f \text{ et } \frac{\partial f}{\partial x} \text{ nuls pour } |x| \text{ infini,}$$

$$\mathcal{F}_{xy}\left[\frac{\partial^2 f}{\partial y^2}\right] = -w^2 F(t, v, w) \quad \text{en supposant } f \text{ et } \frac{\partial f}{\partial y} \text{ nuls pour } |y| \text{ infini,}$$

$$\frac{\partial F(t, v, w)}{\partial t} \underset{t}{\supset} u\varphi(u, v, w) - F(0, v, w),$$

$$\mathcal{F}_{xy}\left[f(x, y) \underset{x}{\overset{+\infty}{\underset{-\infty}{\star}}} \underset{y}{\overset{+\infty}{\underset{-\infty}{\star}}} g(x, y)\right] = F(v, w)\, G(v, w),$$

si

$$F(v, w) = \mathcal{F}_{xy}[f(x, y)], \qquad G(v, w) = \mathcal{F}_{xy}[g(x, y)]$$

et

$$f(x, y) \underset{x}{\overset{+\infty}{\underset{-\infty}{\star}}} \underset{y}{\overset{+\infty}{\underset{-\infty}{\star}}} g(x, y) = \frac{1}{2\pi}\iint_{-\infty}^{+\infty} f(\xi, \eta)\, g(x-\xi, y-\eta)\, d\xi\, d\eta.$$

Application. — Refroidissement d'un solide limité par deux plans parallèles $z = 0$, $z = l$. On a

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 f}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 f}{\partial z^2} = \frac{\partial f}{\partial t} \qquad [f(t, x, y, z)]. \tag{1}$$

On se donne les conditions aux limites : $f(0, x, y, z)$; $f(t, x, y, 0)$; $f(t, x, y, l)$. Ces fonctions sont supposées positives, bornées, continues en x, y, z, t quels que soient $-\infty < x < +\infty$, $-\infty < y < +\infty$, $0 < z < l$, $t > 0$, leurs dérivées $\partial f/\partial x$, $\partial f/\partial y$, $\partial^2 f/\partial x^2$, $\partial^2 f/\partial y^2$ étant bornées et telles que :

$$\frac{\partial f}{\partial x} = O\left(\frac{1}{x}\right) \quad \text{pour} \quad |x| \to \infty, \qquad \frac{\partial f}{\partial y} = O\left(\frac{1}{y}\right) \quad \text{pour} \quad |y| \to \infty.$$

Si l'on applique à (1) la transformation

$$\varphi(u, v, w, z) \underset{t}{\subset} \mathcal{F}_{xy}[t, x, y, z)],$$

on a

$$\frac{\partial^2 \varphi(u, v, w, z)}{\partial z^2} - (u + v^2 + w^2)\,\varphi(u, v, w, z) = -F(0, v, w, z),$$

avec

$$\mathcal{F}_{xy}[f(0, x, y, z)] = F(0, v, w, z),$$
$$\mathcal{F}_{xy}[f(t, x, y, 0)] \underset{t}{\supset} a(u, v, w), \qquad \mathcal{F}_{xy}[f(t, x, y, l)] \underset{t}{\supset} b(u, v; w).$$

Par un calcul analogue à celui effectué dans le cas du problème de révolution (¹) et en remarquant que :

$$F(0, v, w, \xi)\, e^{-(v^2+w^2)t} = \mathcal{F}_{xy}\left[f(0, x, y, \xi) \underset{\substack{-\infty \\ x}}{\overset{+\infty}{\bigstar}} \underset{\substack{-\infty \\ y}}{\overset{+\infty}{\bigstar}} \frac{e^{-\frac{x^2+y^2}{4t}}}{2t} \right],$$

on trouve

$$f(t, x, y, z) = \frac{2}{l} \int_0^l \left[\sum_1^\infty e^{-\frac{n^2\pi^2 t}{l^2}} \sin\frac{n\pi\xi}{l} \sin\frac{n\pi z}{l} f(0, x, y, \xi) \underset{\substack{-\infty \\ x}}{\overset{+\infty}{\bigstar}} \underset{\substack{-\infty \\ y}}{\overset{+\infty}{\bigstar}} \frac{e^{-\frac{x^2+y^2}{4t}}}{2t} \right] d\xi$$
$$- \frac{1}{l} \int_0^t \frac{\partial \theta_4}{\partial z}\left(\frac{z}{2l}, \pi^2 \frac{t-\mu}{l^2} \right) f(\mu, x, y, l) \underset{\substack{-\infty \\ x}}{\overset{+\infty}{\bigstar}} \underset{\substack{-\infty \\ y}}{\overset{+\infty}{\bigstar}} \frac{e^{-\frac{x^2+y^2}{4(t-\mu)}}}{2(t-\mu)}\, d\mu$$
$$+ \frac{1}{l} \int_0^t \frac{\partial \theta_4}{\partial z}\left(\frac{l-z}{2l}, \pi^2 \frac{t-\mu}{l^2} \right) f(\mu, x, y, 0) \underset{\substack{-\infty \\ x}}{\overset{+\infty}{\bigstar}} \underset{\substack{-\infty \\ y}}{\overset{+\infty}{\bigstar}} \frac{e^{-\frac{x^2+y^2}{4(t-\mu)}}}{2(t-\mu)}\, d\mu$$

On montre qu'étant données les hypothèses énoncées au début, $f(t, x, y, z)$ satisfait à (1) et aux conditions aux limites. On est amené pour cela à montrer que $f(0, x, y, z)$ étant continue en x et y on a

$$\lim_{t \to 0} f(0, x, y, z) \underset{\substack{-\infty \\ x}}{\overset{+\infty}{\bigstar}} \underset{\substack{-\infty \\ y}}{\overset{+\infty}{\bigstar}} \frac{e^{-\frac{x^2+y^2}{4t}}}{2t} = f(0, x, y\, z).$$

(¹) *Comptes rendus*, **236**, 1953, p. 2484.

La formule finale de cette Note est à rectifier comme suit : Première ligne, $\frac{2}{l}$ au lieu de $\frac{2}{e}$, $\sin\frac{n\pi\xi}{l}$ au lieu de $\sin\frac{n\pi\zeta}{l}$; deuxième et troisième lignes, sous le signe $\frac{\partial\theta_4}{\partial z}$ on a : $\frac{z}{2l}$ et $\frac{l-z}{2l}$ au lieu de $\frac{z}{u}$ et $\frac{l-z}{u}$.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Probabilités respectives de l'annihilation d'un positron avec un électron 3d ou avec un électron libre du cuivre.* Note de MM. **Jacques des Cloizeaux** et **Georges Ambrosino**, présentée par M. Maurice de Broglie.

La valeur moyenne de la quantité totale de mouvement p (ou de son carré) d'un électron et d'un positron qui s'annihilent dans le cuivre a été mesurée [1].

$$\left(\overline{\frac{p}{mc}}\right) = 8,4.10^{-3}, \qquad \overline{\left(\frac{p}{mc}\right)^2} = 9,9.10^{-5}.$$

Si l'énergie cinétique du positron était nulle, et s'il s'annihilait avec un électron de conductibilité, les valeurs, déduites de la statistique de Fermi, seraient

$$\left(\overline{\frac{p}{mc}}\right) = 3,94.10^{-3}, \qquad \overline{\left(\frac{p}{mc}\right)^2} = 1,65.10^{-5}.$$

Le désaccord est réduit, mais non supprimé lorsqu'on associe au positron une fonction d'onde s'annulant à l'intérieur de sphères convenables centrées sur les noyaux [2].

Dans le présent travail, on se propose d'abord de calculer approximativement les probabilités d'annihilation du positron avec un électron libre et avec les électrons de la couche $3d$ du cuivre, puis d'apprécier les quantités de mouvement des deux particules. Le problème est traité en coordonnées sphériques. La cellule élémentaire est remplacée par une sphère (rayon R) de même volume centrée sur le noyau. On impose, en outre, à toutes les grandeurs caractéristiques de présenter un extremum sur cette surface sphérique [3].

La probabilité d'annihilation [4] est proportionnelle à

$$(1) \qquad \mathrm{P} = \left| \int \Phi\Phi' \exp\left(\frac{-i\vec{p}.\vec{r}}{\hbar}\right) dv \right|^2$$

Φ et Φ' étant les fonctions d'onde du positron et de l'électron.

1° *Fonction d'onde Φ'_1 d'un électron de la couche* $3d$. — On utilise les fonctions hydrogénoïdes $f(r)h(\theta)g(\varphi)$ convenant à la couche $3d$, compte tenu de l'effet d'écran (Z effectif du noyau = 7,5).

La condition de l'extremum est observée en remplaçant $f(r)$ par

$$\mathrm{F}(r) = f(r) + f(2\mathrm{R} - r).$$

(1) *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 708; Du Mond, etc., *Phys. Rev.*, 75, 1949, p. 1226.
(2) de Benedetti, *Phys. Rev.*, 77, 1950, p. 205.
(3) Adaptation de la méthode de Wigner et Seitz.
(4) Heitler, *Quantum theory of radiation*, Oxford University Press.

2° *Fonction d'onde* Φ *du positron.* — La densité électrique au voisinage de la surface sphérique est représentée par un développement

$$\mu = \mu_0 + \mu_2 u^2$$

en fonction de la variable auxiliaire $u = (2Z/3a_0)(R - r)$ (a_0, rayon de la première orbite de Bohr).

La grandeur μ est la somme de la densité due à l'électron libre et de celle due aux dix électrons de la couche $3d$, cette dernière étant calculée à l'aide de $F(r)$.

Par la formule de Poisson, on déduit le potentiel électrique

$$V = V_2 u^2 + V_3 u^3 + V_4 u^4.$$

Enfin le positron se trouvant dans un état S, sa fonction d'onde est écrite sous la forme

$$\Phi = \exp(-au^2 - bu^3 - cu^4 - du^5)$$

dont les coefficients déterminés par l'équation de Schrödinger sont

$$a = 1,16.10^{-2}, \qquad b = 5,78.10^{-4}, \qquad c = 1,91.10^{-5}, \qquad d = 4,46.10^{-6}.$$

3° *Probabilités d'annihilation.* — Dans la couche $3d$, deux électrons sur dix participent en moyenne à l'annihilation. En effet, classons les orbitales $3d$ suivant les valeurs du moment cinétique autour d'un axe parallèle à la quantité de mouvement. Une fonction d'onde $3d$ contient le facteur $\exp(im\varphi)$ (φ, deuxième angle d'Euler) qui annule l'intégrale (1) sauf si $m = 0$.

Dans ce dernier cas, on simplifie le calcul de la formule (1) en posant que la densité de probabilité est $|\Phi'_1|^2 |\Phi|^2$, expression rigoureuse pour les ondes monocinétiques. En résumé, la probabilité d'annihilation Π_1 dans la couche $3d$ est proportionnelle à $2\int |\Phi'_1|^2 |\Phi|^2 \, dv$, celle Π_2 avec l'électron libre de fonction d'onde (plane) Φ_2 à $|\Phi_2|^2 \int |\Phi|^2 \, dv$. Les valeurs trouvées sont :

$$\Pi_1 = 0,56, \qquad \Pi_2 = 0,44.$$

4° *Calcul des quantités de mouvement.* — Nous avons déjà cité celle de l'électron libre $\overline{(p_2/mc)^2} = 1,66.10^{-5}$. Celle du positron se calcule aisément $\overline{(p_0/mc)^2} = 1,48.10^{-5}$.

Dans le cas de l'électron lié, on doit remarquer que son énergie cinétique est petite là où la probabilité de présence du positron est grande.

Nous avons posé

$$\overline{(p_1/mc)^2} = \frac{\hbar^2 \int |\Phi|^2 \, |\operatorname{grad} \Phi'_1|^2 \, dv}{\int |\Phi|^2 \, |\Phi'_1| \, dv}$$

et avons trouvé $15,96.10^{-5}$.

Conclusion. — Le résultat $\overline{p^2} = \Pi_1 \overline{p_1^2} + \Pi_2 \overline{p_2^2} + \overline{p_0^2}$ est $\overline{(p/mc)^2} = 11{,}1 \,.\, 10^{-5}$ qui diffère de la valeur mesurée d'une quantité égale aux erreurs expérimentales.

RADIOÉLECTRICITÉ. — *Prévision de la propagation ionosphérique pour les distances supérieures à* 10 000 *km*. Note de M. **Ewald Harnischmacher**, présentée par M. Jean Cabannes.

Une nouvelle méthode a été conçue qui est le développement logique de la méthode analytique déjà appliquée.

Pour le calcul de la propagation de l'onde d'espace, Rawer [1] a introduit le principe de la comparaison de tous les parcours possibles. Cette méthode analytique du S.P.I.M. semble être vérifiée pour les courtes et moyennes distances. Pour une distance inférieure à 2000 km il est en général suffisant de considérer les parcours 1 × E, 2 × E, 1 × F, 2 × F, 3 × F. De jour dans le cas des distances supérieures à 3 000 km, on considère surtout les parcours multiples réfléchis par la couche F, étant donné que les parcours par E nécessiteraient un grand nombre de bonds et par conséquent, une forte absorption. Il y a quelques années, l'importance des parcours en M pour certains cas de propagation a été remarquée par Lepechinsky [2]. En même temps [3] on a trouvé que des parcours mixtes du type $m\text{F} + n\text{E}$ doivent se produire régulièrement au lever et au coucher du soleil dans les trajets Est-Ouest. Après l'introduction de ces parcours dans le calcul des prévisions la concordance entre ces dernières et les observations des QSA s'est trouvée nettement améliorée.

Nous avons l'impression que l'importance des parcours mixtes $m\text{F} + n\text{E}$ va en augmentant avec la distance au détriment des parcours classiques $m\text{F}$. Pour les très grandes distances, il est suffisant de considérer seulement les parcours mixtes. Nous verrons par la suite que l'on obtient ainsi une généralisation logique de notre méthode analytique [1].

La gamme des fréquences utilisables est limitée vers le haut par la MUF, vers le bas par la LUF. La MUF est maxima pour les parcours très inclinés. Pour de tels parcours par F, l'absorption est aussi faible, mais l'occultation due à la couche E ou Es est très forte. En effet, la LUF des parcours très inclinés du type $m\text{F}$ est effectivement donnée par l'occultation. Pour les petites et moyennes distances on peut actuellement supposer que les

(1) *Revue Scientifique*, **85**, 1947, p. 234 et 361; rapport S. P. I. M.-R 7, 1948; *Wireless Eng.*, **29**, 1952, p. 287.

(2) Note préliminaire n° **130** du L. N. R.; *Nature*, **165**, 1950, p. 307.

(3) Rapport S. P. I. M.-R 8, 1950.

parcours du même type avec plus de bonds $(m+1)F$, $(m+2)F$, etc., se prêtent à la liaison sur les basses fréquences. Malheureusement ces parcours ont une MUF moins élevée et une absorption plus forte; ceci est dangereux, surtout dans le cas des distances plus grandes, où il existe le long du trajet un décalage important de l'heure locale. Or, suivant l'idée de Theissen, les parcours mixtes $n_1 F + n_2 E$ sont à considérer aussi. Dans chaque cas où il se produit une occultation à un certain endroit, il y existe une couche E ou Es ayant une ionisation suffisamment forte pour réfléchir l'onde en question sous l'angle correspondant. Dans un cas d'occultation du parcours F-F-F-F-F- il est fort probable qu'un autre parcours existe peut-être de la forme F-F-F-E-E-F qui évite l'occultation; son absorption est naturellement un peu plus forte parce qu'il y a deux pénétrations supplémentaires de la couche D.

La question des angles de départ est très différente suivant qu'il s'agit de moyennes ou de très grandes distances. Dans le cas d'une moyenne distance des angles nettement différents correspondent aux différents parcours; pour une grande distance au contraire, les angles varient peu. Si nous supposons que les couches sont horizontales chaque parcours correspond à un certain angle de propagation α_T qui est constant le long du parcours; c'est-à-dire que chaque réflexion sur la terre se fait sous le même angle. Pour obtenir une liaison entre deux positions données d'émetteur et de récepteur, il n'y a qu'un petit nombre d'angles possibles. Or ces différentes « valeurs propres » qui sont bien espacées dans le cas d'une moyenne distance, sont voisines pour les très grandes distances. Là ce sont surtout les angles rasants qui sont les plus favorisés à cause de la MUF; ce sont eux qui sont les plus intéressants pour les très grandes distances où l'absorption est toujours considérable.

Si l'on dispose d'un jeu de cartes d'ionisation (ou mieux de cartes MUF) mondiales, la MUF s'obtient très rapidement par un procédé graphique. Il convient de considérer aussi la réflexion par la couche sporadique Es. Pour obtenir l'influence de l'absorption on fait le calcul habituel dans les deux cas extrêmes pour une liaison exclusivement par bonds sur la couche F d'une part, et par bonds exclusivement sur E d'autre part. La LUF d'un parcours réel $mF + nE$ peut en être déduite par interpolation. La limite rencontrée d'habitude par l'occultation est effectivement éliminée si nous admettons les parcours mixtes; il s'y introduit seulement une absorption plus élevée.

Pour le calcul des liaisons à très grande distance ces circonstances nous permettent un certain nombre de simplifications par rapport aux moyennes distances.

Nous avons ainsi un procédé simple permettant la prévision pour le cas des parcours mixtes. Il en résulte que ces parcours sont nettement plus

intéressants pour les très grandes distances que pour les parcours classiques. En effet l'onde semble « se chercher » ainsi un parcours optimum qui est adapté aux conditions ionosphériques variables le long du parcours. Du côté « nuit » du globe la propagation se fait surtout par réflexion sur la couche supérieure F, du côté « jour » par réflexion sur la couche inférieure E.

Nous avons pu vérifier nos prévisions dans le cas d'une distance de 17 000 km par une expérience radio qui a donné parfaitement satisfaction.

DÉCHARGE DANS LES GAZ. — *Étude de la postluminescence de l'hélium excité en ondes centimétriques.* Note (*) de MM. **Joseph Janin** et **Ivan Eyraud**, transmise par M. Jean Cabannes.

L'intensité du spectre atomique de l'hélium excité par une impulsion d'onde centimétrique présente un maximum pendant l'impulsion et un second maximum en postluminescence. Les bandes de He_2 ne sont fortement excitées que dans la postluminescence. On a étudié pour différentes radiations l'influence de la pression et de la puissance, sur les courbes de décroissance de l'intensité lumineuse.

L'étude spectroscopique de la postluminescence de l'hélium excité par une décharge de haute fréquence a déjà fait l'objet de diverses publications. Herman (1) a comparé les spectres obtenus immédiatement après l'arrêt de la décharge et au bout de quelques millisecondes, et observé une influence considérable de la pression sur la répartition des intensités. Bayet (2) a déterminé la courbe donnant la variation de l'intensité lumineuse globale en fonction du temps, et a mis en évidence l'existence de deux maxima. Nous avons cherché à préciser ces derniers résultats en étudiant le spectre du rayonnement émis par l'hélium pendant et après la cessation du champ, ainsi que la variation au cours du temps de l'intensité des raies et des bandes les plus fortes constituant le spectre.

Le gaz est enfermé dans un ballon de 1 l, disposé à l'embouchure d'un cornet directif branché à un magnétron capable de fournir une puissance de 40 kW en pointe d'impulsion à une fréquence de répétition de 400 périodes/seconde. La longueur d'onde est de 3 cm et la durée d'impulsion de 2 μs. Le rayonnement est analysé à l'aide d'un monochromateur, auquel est associé un photomultiplicateur R. C. A. 1 P 21. On enregistre à l'oscillographe les courbes donnant l'intensité en fonction du temps.

Ces courbes dépendent de la radiation étudiée. On peut toutefois les classer en deux catégories. Les unes présentent un maximum accusé pendant l'impulsion, ainsi qu'un deuxième maximum plus ou moins accentué au début

---

(*) Séance du 28 octobre 1953.

(1) *Comptes rendus*, **228**, 1949, p. 2016.

(2) *Revue Scientifique*, **89**, 1951, p. 351; *Comptes rendus*, **232**, 1951, p. 612.

de la postluminescence (*fig.* 1); ce sont celles des raies. Les autres qui ont pour type la courbe représentée (*fig.* 2) correspondent aux bandes de He_2, dont l'intensité n'est vraiment appréciable qu'après la fin de la décharge. Les courbes en pointillé représentent la variation simultanée du champ excitateur.

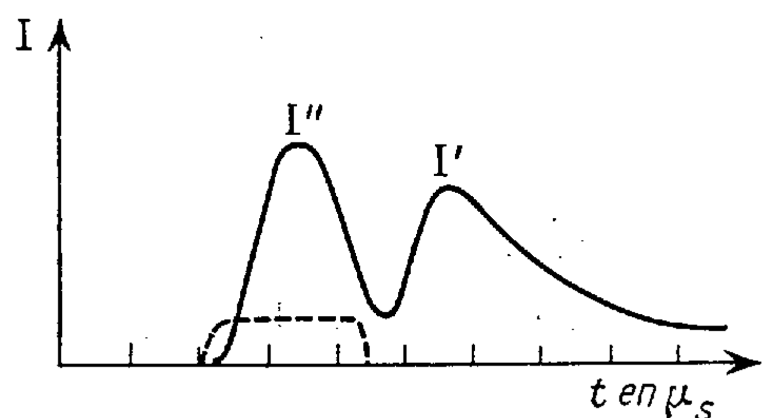


Fig. 1.

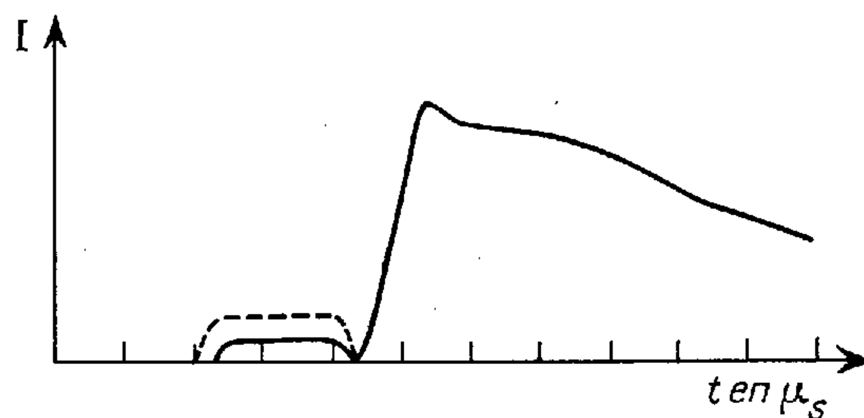


Fig. 2.

Les principaux résultats concernant l'émission des raies atomiques sont les suivants :

1° Le maximum d'intensité de la postluminescence se produit au bout d'un temps θ variable avec la pression, mais pratiquement indépendant de la puissance mise en jeu et de la radiation considérée. Le produit $p\theta$, p étant la pression, qui dans les expériences de Bayet était constant, croît ici de 1 à 2, 3 lorsque la pression augmente de 0,9 à 15 mm.

2° La constante de temps τ (temps au bout duquel l'intensité lumineuse est réduite dans le rapport $1/e$) dépend à la fois de la pression et de la radiation étudiée. Elle varie approximativement en raison inverse de la racine carrée de la pression. Aux pressions voisines de 1 mm, τ croît en même temps que le niveau d'excitation dans une même série spectrale. Sous plus forte pression (15 mm) τ dépend par contre peu du niveau. Les constantes de temps des raies ($^3P^0 - {}^3D$) sont plus de deux fois supérieures à celles des raies correspondantes de la série ($^3S - {}^3P^0$).

3° Désignons par r le rapport des intensités maxima I' et I'' de la figure 1. Nous avons remarqué que r augmente avec la puissance utilisée et dépend également de la radiation considérée. Dans une même série spectrale, r croît en même temps que le niveau d'excitation, ce qui est en accord avec les observations spectroscopiques de Herman, et est plus élevé pour les raies ($^3P^0 - {}^3D$) que pour les raies ($^3S - {}^3P^0$).

La constante de temps τ des bandes est plus grande que celles des raies. A la pression de 15 mm par exemple, τ est voisin de 19 µs pour la bande $\lambda = 5\,733$ Å, ($^3\Delta_u \rightarrow {}^3\Pi_g$), alors que pour les raies de la série ($2p\,^3P^0 - md\,^3D$), il varie entre 4,2 et 5 µs lorsque m passe de 3 à 6. L'influence de la pression est identique à celle qui a été observée pour les raies atomiques. Enfin dans une même série de Rydberg ($np\pi\,^3\Pi_g \rightarrow 2\,s\sigma\,^3\Sigma_u^+$)$\tau$ croît en même temps que n.

L'existence d'un maximum d'intensité lumineuse 1 µs environ après la fin de

l'impulsion semble indiquer qu'un nombre important d'ions He_2^+ se forme pendant la décharge. L'émission du spectre de bandes serait alors due à la recombinaison des ions moléculaires et des électrons. Nous admettrons également que le mécanisme de formation des ions He_2^+ est pour la plus grande partie celui de Bates ([3]), soit



$$He^+ + He + He \rightarrow He_2^+ + He$$

et non celui d'Arnot et Mc Even ([4]) à partir des atomes métastables car la durée très courte de la décharge ne permet vraisemblablement pas de réaliser dans nos expériences des concentrations importantes d'atomes métastables.

PHYSIQUE CORPUSCULAIRE. — *La diffusion des protons par le gaz résiduel dans le cosmotron à forte convergence.* Note de M. **Joseph Seiden**, présentée par M. Louis de Broglie.

On montre que la diffusion des protons accélérés dans un cosmotron à forte convergence donne naissance à des oscillations dont l'amplitude maxima est sensiblement plus importante que celle fournie par la théorie de Blachman-Courant pour le synchroton « correspondant » ordinaire, ceci étant dû à l'effet des secteurs magnétiques défocalisants.

Il est bien connu que la diffusion des protons par le gaz résiduel dans le cosmotron donne naissance à des oscillations dont l'amplitude va en croissant au cours d'un cycle accélérateur. C'est le carré moyen de l'amplitude maxima de ces oscillations que l'on se propose d'évaluer ici pour le cosmotron à forte convergence. Conformément à la théorie de la diffusion multiple d'une particule chargée par des atomes neutres, la section différentielle de choc pour la collision d'un proton avec un atome sera

$$(1)\quad d\sigma = \left(\frac{e^2 Z}{2mv^2}\right)^2 \frac{d\omega}{\sin^4\frac{\theta}{2}} \quad \text{pour } \frac{\lambda\!\!\!^{-}}{a} < |\theta| < \frac{\lambda\!\!\!^{-}}{b}, \qquad d\sigma \approx 0 \quad \text{pour } |\theta| < \frac{\lambda\!\!\!^{-}}{a} \text{ ou } |\theta| > \frac{\lambda\!\!\!^{-}}{b},$$

a et b sont les « rayons » respectivement de l'atome et du noyau diffuseurs, $\lambda\!\!\!^{-} = \hbar/mv =$ longueur d'onde associée au proton accéléré, θ est l'angle de la direction du proton diffusé avec celle du proton incident.

1. Traitons par exemple les oscillations dans le plan vertical. Les trajectoires, à l'approximation adiabatique linéaire habituelle, peuvent y être représentées par $\begin{pmatrix} Z \\ Z' \end{pmatrix} = (M)\begin{pmatrix} Z_0 \\ Z'_0 \end{pmatrix}$ en fonction des conditions initiales Z_0, Z'_0, les dérivées étant prises par rapport à l'arc l de l'orbite d'équilibre, (M) étant

([3]) *Phys. Rev.*, 77, 1950, p. 718.
([4]) *Proc. Roy. Soc. London*, S. A., 132, 1931, p. 603.

une matrice carrée à quatre éléments. Une collision intervenant au point $\begin{pmatrix} Z \\ Z' \end{pmatrix}$ de la trajectoire du proton, on repartira de ce point avec les conditions nouvelles $\begin{pmatrix} Z \\ Z'+\theta \end{pmatrix}$, les angles considérés ici étant suffisamment petits pour permettre l'assimilation de la tangente à l'arc. On trouve ainsi qu'au bout de k révolutions comportant $q(k)$ collisions, l'amplitude des oscillations dues à cette diffusion est de la forme

$$A(k) = a_1\theta_1 + \ldots + a_q\theta_q. \tag{2}$$

Comme d'après (1), $\bar{\theta}_i = 0$, il viendra pour le carré moyen $\overline{A^2}$ de l'amplitude des oscillations dues à la diffusion

$$\overline{A^2} = a_1^2\overline{\theta_1^2} + \ldots + a_q^2\overline{\theta_q^2} \approx \int a^2(l)\,\overline{\theta^2(l)}\,dl.$$

Supposons, pour fixer les idées, que notre cosmotron comporte N secteurs magnétiques dont la moitié focalisants F, l'autre moitié défocalisants D, les indices de variation radiale du champ magnétique linéaire étant respectivement $\pm n$. Nous pouvons alors évaluer $\overline{A^2}$ et le mettre sous la forme

$$\overline{A^2} = r\left(\frac{\sqrt{n}}{N}\right)\frac{R^2}{2n}\int_0^\infty \sum_p \overline{\theta^2(p,\,l)}\,M_p\sigma_p\,dl = r\left(\frac{\sqrt{n}}{N}\right)\overline{A_c^2}.$$

On suppose ici qu'il y a, par centimètre cube, M_p centres diffuseurs de nombre atomique Z_p, $\overline{\theta^2(p,\,l)}$ est le carré moyen de l'angle de diffusion dans le plan vertical, σ_p la section totale de choc pour les centres Z_p. R est le rayon de l'orbite d'équilibre. $\overline{A_c^2}$ est le carré moyen de l'amplitude des oscillations dues à la diffusion fourni par la théorie de Blachman-Courant, c'est ce que l'on obtiendrait en remplaçant dans le calcul de $\overline{A^2}$ les secteurs défocalisants D par des secteurs focalisants F. La fonction $r(\sqrt{n}/N)$ de comparaison entre le cosmotron à forte convergence et le cosmotron classique « correspondant » est tabulée ci-dessous

$\frac{\sqrt{n}}{N}$.	Déphasage φ.	$r\left(\frac{\sqrt{n}}{N}\right) = \frac{\overline{A^2}}{\overline{A_c^2}}$.
0,25...........	$\frac{\pi}{2}$	6,8
0,165..........	$\frac{\pi}{5}$	11,4

L'effet des secteurs défocalisants se manifeste en ce que $r(\sqrt{n}/N) > 1$.

On peut, comme dans le travail de Blachman-Courant, tenir compte de l'amortissement des oscillations betatroniques. $\overline{A^2}$ atteint alors son maximum $\overline{A^2_{max}}$ lorsque l'énergie T des protons est devenue égale à 4 fois l'énergie T_0

d'injection, et on trouve :

$$\overline{A}^2_{max} = r\left(\frac{\sqrt{n}}{N}\right) 2\pi^2 R^3 e^4 \frac{1}{n}\frac{1}{T_0}\frac{1}{T_r}\sum_p M_p Z_p^2 \log\frac{a_p}{b_p} \qquad (3)$$

T_r étant le gain d'énergie par révolution.

2. Lorsque l'injection des protons se fait à haute énergie ($\approx$ 50 MeV), les corrections relativistes conduisent à majorer légèrement l'expression (3) de $\overline{A}^2_{max}$. Posant, pour le proton, $T/E = T/m_0c^2 = y$, on voit que l'expression (3) de $\overline{A}^2_{max}$ doit être multipliée par

$$f(T_0) = 8y_0 \left\{ \frac{1}{(y^2+2y)_f^{\frac{1}{2}}} \left[\operatorname{Arg\,ch}(y+1) - \frac{y+1}{(y^2+2y)^{\frac{1}{2}}} \right]_{y=y_0}^{y=y_f} \right\}_{max}, \qquad y_0 = \frac{T_0}{E}.$$

Le maximum de l'expression entre « accolade » devra, pour y_0 donné, être recherché en donnant à y_f des valeurs $> y_0$. Pour $T_0 = 50$ MeV, on trouve $f(T_0) \approx 1,1$.

3. D'après (2), les valeurs possibles de A, somme d'un grand nombre de $a_i\theta_i$ petits, seront distribuées en probabilité suivant une loi de Gauss. Cependant, la proportion $P(a)$ des protons pour lesquels $A < a$ est légèrement inférieure à

$$P'(a) = \frac{2}{\sqrt{2\pi}} \frac{1}{\sqrt{\overline{A}^2_{max}}} \int_0^a e^{\left(-\frac{x^2}{2\overline{A}^2_{max}}\right)} dx$$

car un proton qui touche la paroi de la chambre à vide est perdu, mais l'expression $P'(a)$ montre que 90 à 95 % des protons seront conservés si l'on prend, dans le calcul des dimensions de la chambre, $A = 2\sqrt{\overline{A}^2_{max}}$ pour amplitude de diffusion.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Le spectre* β^+ *et le rapport* K/β^+ *de* ^{65}Zn. Note (*) de Mlle **Tosiko Yuasa**, présentée par M. Frédéric Joliot.

On a étudié de nouveau la forme du spectre β^+ et le rapport K/β^+ de ^{65}Zn, à l'aide d'un spectromètre magnétique à focalisation 180° et d'un spectromètre à scintillation de INa(Tl). On a obtenu un spectre β^+ de forme permise jusqu'à 120 keV avec un léger excès de β^+ au-dessous de cette énergie. Le rapport $(K/\beta^+)_{total}$ obtenu par ces deux méthodes est respectivement 40 ± 5 et 42 ± 2.

Le spectre β^+ et le rapport K/β^+ de ^{65}Zn ont été étudiés par plusieurs auteurs ([1]); leurs résultats ne sont pas tous concordants. Pour les intérêts

(*) Séance du 28 octobre 1953.

([1]) Pour les références parues avant août 1952, *voir* R. Bouchez, *Physica*, 18, 1952, p. 1188 ou T. Yuasa, *ibid.*, p. 1267 ou *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 366, M. Sakai et R. Hubert, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1249, P. Avignon, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 157, J. F. Perkins et S. K. Haynes, *Bull. Amer. Phys. Soc.*, 28, 1953, n° 5, p. 24.

théoriques et expérimentaux que présente ce noyau, nous avons repris cette étude en améliorant certaines conditions expérimentales que nous allons citer plus loin. Dans notre étude précédente, nous avons mesuré l'intensité des raies d'électrons Auger dus à la capture K pour évaluer la probabilité de capture K. Cette méthode est directe mais elle a besoin d'une source d'activité spécifique élevée et d'un compteur qui absorbe peu ces électrons mous pour obtenir une précision satisfaisante. Nous avons donc essayé d'obtenir une source d'activité spécifique élevée [2], et nous avons pu utiliser dans l'étude actuelle une source de 500 μC d'activité spécifique de 5 mC/mg montée sur une feuille de formvar de 40 μg/cm². Avec cette source nous avons mesuré le spectre β^+ et les raies d'électrons Auger à l'aide d'un compteur Geiger à bille dont la fenêtre était une feuille de formvar de 40 μg/cm². Le spectre β^+ mesuré par cette méthode a été perturbé dans la partie de faible énergie par les électrons secondaires parasites produits autour de la source par les γ de 1,114 MeV.

Pour éviter cet inconvénient nous avons utilisé un compteur à scintillation d'anthracène dont l'épaisseur était de 1 mm, accompagné d'un conduit de lumière de plexiglass, d'un préamplificateur, d'un photomultiplicateur de type Lallemand, d'un amplificateur linéaire et d'une échelle de 1000. Ce compteur est très efficace au-dessus de 50 keV mais au-dessous de cette énergie il y a un bruit de fond considérable et la mesure devient moins précise. Le spectre β^+ ainsi obtenu a une forme permise au-dessus de 120 keV avec un léger excès de β^+ au-dessous de cette énergie. La droite de Fermi (*fig.* 1) donne $E_{max} = 320 \pm 4$ keV.

D'après la comparaison de la surface du spectre β^+ obtenu avec le compteur à scintillation d'anthracène et normalisé dans la partie de grande énergie avec celui obtenu avec le compteur Geiger à bille et la surface des raies d'électrons Auger corrigé pour absorption dans la matière de la source et l'efficacité du compteur mesurée à l'aide du spectre β^- de ^{35}S, on obtient $(K/\beta^+)_{total} = 40 \pm 5$ en admettant le coefficient de fluorescence 0,36. La mesure des raies d'électrons Auger est très sensible à la masse superficielle de la source et l'imprécision de la mesure de cette masse superficielle très petite introduit une imprécision considérable dans les résultats.

Nous avons donc vérifié ces résultats par une autre méthode déjà utilisée [3] : comparaison de l'intensité de la raie γ d'annihilation de β^+ à celle de la raie γ de 1,114 MeV, à l'aide d'un spectromètre à scintillation de INa(Tl) [4], dont le cristal de INa a les dimensions suivantes : $\Phi = 2,3$ cm et $h = 2,8$ cm. On a mesuré des γ émis par ^{65}Zn, ^{60}Co et ^{22}Na montés sur des supports d'Ag de 2/10ᵉ de millimètre en sandwich, afin qu'on puisse arrêter tous les β^+ émis

(2) T. Yuasa, *Comptes rendus*, **236**, 1953, p. 2498.

(3) N. Perrin, *J. Phys. Rad.*, **14**, 1953, p. 273.

(4) M. Langevin, G. Allart et G. Corbé, *J. Phys. Rad.*, (à paraître).

par ^{65}Zn ou ^{22}Na et qu'on puisse localiser l'origine des γ d'annihilation. On a canalisé les rayons γ émis par ces sources avec un canaliseur de Pb revêtu de Cu dont le diamètre et la longueur sont respectivement 2 et 7 cm. Les sources sont placées à 7 cm devant la face de ce canaliseur. Avec le rapport de la hauteur des raies photoélectriques des γ de 1,28 MeV et d'annihilation

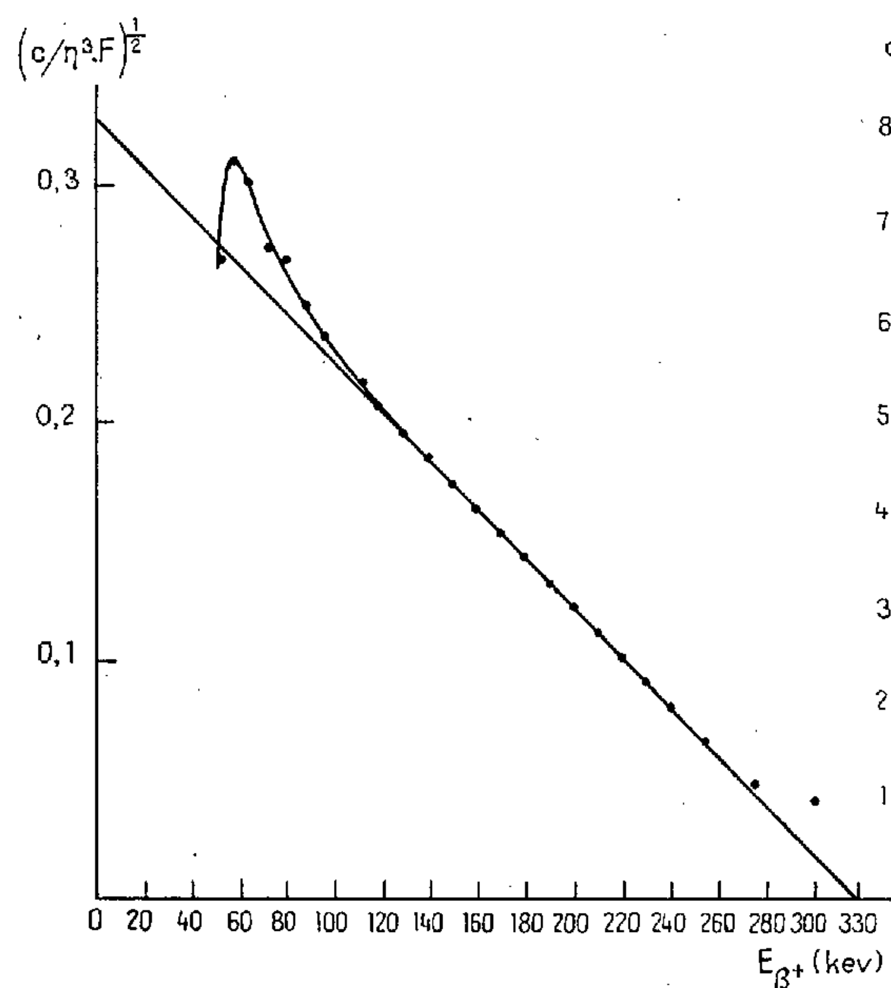


Fig. 1.

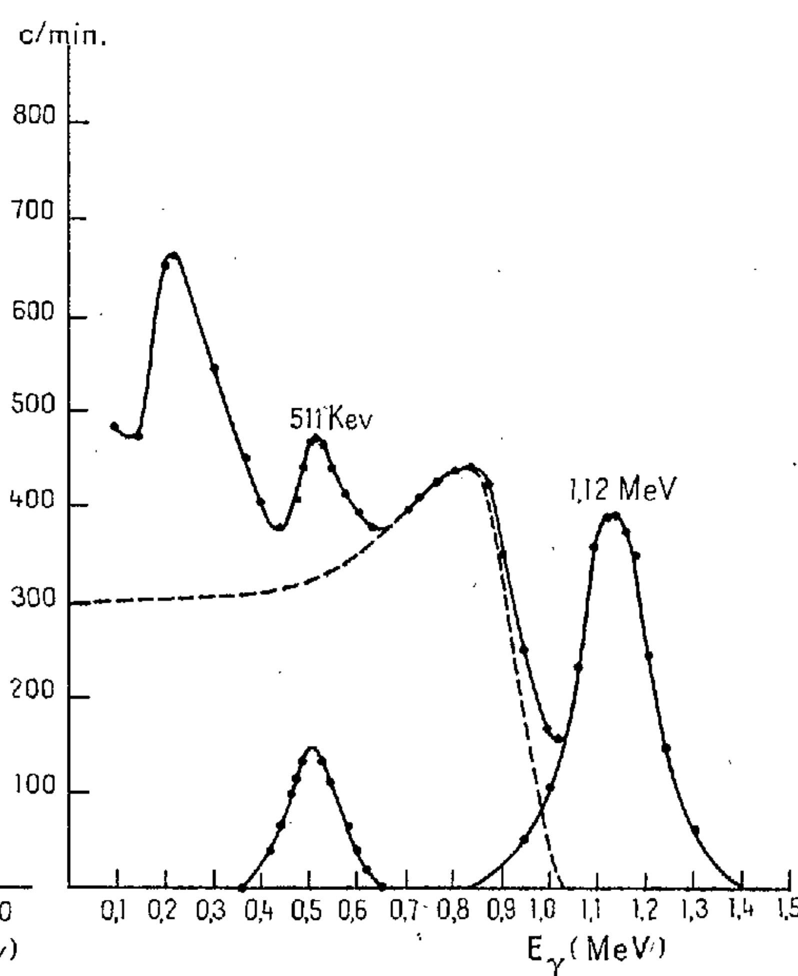


Fig. 2.

Fig. 1. — Spectre β^+ de ^{65}Zn. Source de 500 μC de 800 μg/cm² sur une feuille de Formvar de 40 μg/cm².
Fig. 2. — Spectre des γ de ^{65}Zn.

des β^+ de ^{22}Na, 0,105 dans notre cas, et celles de 1,33 MeV et 1,17 MeV de ^{65}Co, 0,855, on obtient approximativement le rapport de l'efficacité du compteur à 1,114 MeV et à 0,51 MeV : 0,246. Avec ce rapport et celui de la hauteur des raies d'annihilation et de 1,114 MeV de ^{65}Zn mesuré directement (*fig.* 2), on obtient le rapport de l'intensité des γ de 1,114 MeV à celle des β^+ de ^{65}Zn : 21,3. En admettant le rapport d'embranchement de la capture d'électrons allant à l'état excité, 0,46, on obtient $(K+L/\beta^+)_{total} = 46,5 \pm 2$, et si l'on admet le rapport capture L/capture K = 0,092 ([5]), on obtient $(K/\beta^+)_{total} = 42 \pm 2$ ([6]). Il nous semble possible d'expliquer le désaccord avec les résultats de ([3]) par l'estimation différente de l'efficacité d'un compteur à scintillation de INa qui est très sensible aux conditions géométriques de

---

([5]) M. E. Rose et J. L. Jackson, *Phys. Rev.*, 76, 1949, p. 1540.

([6]) Si l'on admet 10% de capture K pour ^{22}Na (*Phys. Rev.*, 91, 1953, p. 909), l'efficacité relative des γ de 1,114 MeV par rapport de ceux de 0,51 MeV devient 0,222 et il en résulte $(K/\beta^+)_{total} = 46,5$.

mesure et à l'énergie des γ. $(K/\beta^+)_{total}$ obtenu est intermédiaire des valeurs théoriques pour une transition permise, 60, et celle de $\Delta J = 1$ et $\Delta I = 2,33$. Enfin nos résultats sont en accord avec les résultats obtenus par Good et al., Major, Zumwalt, Avignon et nous-mêmes ([1]).

RAYONS COSMIQUES. — *Étude comparative au moyen de l'émulsion sensible des propriétés de la composante nucléaire du rayonnement cosmique au voisinage de l'équateur.* Note de MM. **Tsai-Chü** et **Max Morand**, présentée par M. Eugène Darmois.

La dissymétrie observée sur les nucléons lents à l'équateur pour l'angle α compris entre 30 et 45° est $0,31 \pm 0,09$, inférieure à une valeur estimée. La répartition zénithale peut s'exprimer par $I = I_0 \cos^\lambda\theta$, avec $\lambda = 1,41 \pm 0,03$, pratiquement indépendante de la latitude.

1. Dans les Notes précedentes ([1]), ([2]) nous avons indiqué les résultats sur les particules non relativistes trouvées dans les émulsions sensibles exposées à Tamanrasset. Des plaques Ilford G_5 400 μ, enfermées dans une boîte d'aluminium de 300 μ d'épaisseur ont été exposées avec le plan de l'émulsion dans la direction face Nord ou face Sud, pendant 89 jours à Costermansville, Congo Belge. 2747 traces ont été mesurées et repérées dans tout le volume de l'émulsion avec une granulation moyenne supérieure à environ 1,5 fois la valeur « plateau » du minimum d'ionisation. La plupart de ces traces sont des protons lents, il y a des particules plus lourdes et quelques pourcent de mésons. Le tableau I nous montre les différentes catégories de particules : les pourcentages des particules finissantes (i) dans l'émulsion sont les mêmes, mais la proportion des branches secondaires (ii) des étoiles produites dans l'émulsion à Costermansville est supérieure à celles de Tamanrasset, il est probable que les étoiles de grande énergie avec multiples branches présentent un effet de latitude plus faible que celui de nucléons isolés et augmentent plus vite avec l'altitude. Les pourcentages des particules produites ou absorbées par un noyau dans l'émulsion (iii) et ceux des particules remontantes (iv) sont voisins mais pourraient être supérieurs. La production des particules dans l'émulsion est quatre fois plus fréquente que leur absorption, en excluant les paires d'électrons crés par des photons. Si la probabilité est la même pour un échange de charge entre proton et neutron dans l'émulsion, on en déduit approximativement un rapport 4 sur 1 des intensités entre les neutrons et les protons ([3]), ([4]).

([1]) Max Morand et Tsai-Chü, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 1502.
([2]) Tsai-Chü et Max Morand, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 2211.
([3]) N. Page, *Proc. Phys. Soc. London*, A 63, 1950, p. 250.
([4]) Brown, Camerini, Fowler, Heitler, King et Powell, *Phil. Mag.*, 40, 1949, p. 862.

TABLEAU I.

	Nombre de particules.	(i).	(ii).	(iii).	(iv).
Costermansville...	2747	$3,2 \pm 0,3$	$2,0 \pm 0,3$	$1,4 \pm 0,2$	$1,0 \pm 0,2$
Tamanrasset......	3331	$3,3 \pm 0,3$	$1,2 \pm 0,2$	$1,1 \pm 0,2$	$0,7 \pm 0,1$

2. La direction des particules prise près de l'entrée de l'émulsion est définie par les angles α et β; α est l'angle de projection sur le plan de l'émulsion mesuré à partir de la verticale, β celui entre la projection et la trajectoire. La répartition zénithale (θ) calculée (²) sur le nombre moyen des particules de deux côtés (moyenne E, W) peut se représenter par $I = I_0 \cos^\lambda \theta$, avec $\lambda = 1,41 \pm 0,03$, les points sont très bien alignés jusqu'à $\theta = 60°$. Cette valeur de λ est comparable à la valeur $1,51 \pm 0,14$ de Tamanrasset (⁵) et aux valeurs $1,43 \pm 0,85$ du Mont Ventoux, $1,41 \pm 0,35$ du Kebnekaise (⁶). Pour l'angle α compris entre 30 et 45°, nous avons trouvé 309 particules venant de l'Ouest et 226 de l'Est, la dissymétrie est donc $0,31 \pm 0,09$. La dissymétrie (²) à Tamanrasset pour le même intervalle est $0,24 \pm 0,08$ ou $0,32 \pm 0,09$ en conservant ou en éliminant les particules de très faible énergie.

3. Johnson (⁷) et Jànossy (⁸) ont calculé la dissymétrie des mésons en comparant celle-ci à l'effet de latitude. En supposant qu'il existe une fonction $S(E, x)$ représentant le rendement spécifique, c'est-à-dire le nombre de neutrons produits à une hauteur x par une unité de flux primaire d'énergie E. Treiman (⁹) a pu démontrer, d'après les mesures de Simpson (¹⁰) et le spectre primaire, que S est constant pour un proton primaire ayant une énergie supérieure à 4,1 BeV. Si l'on admettait que S est constant aussi pour les nucléons secondaires chargés, nous pourrions calculer la dissymétrie d, avec $N_1(e)$, $N_1(w)$ nombre de particules venant de l'Est et de l'Ouest, par des relations

$$N_1(e) = \int_{E_e}^{\infty} S(E, x) f_1(E)\, dE = S \int_{E_e}^{\infty} f_1(E)\, dE, \tag{1}$$

$$N_1(w) = \int_{E_w}^{\infty} S(E, x) f_1(E)\, dE = S \int_{E_w}^{\infty} f_1(E)\, dE, \tag{2}$$

et

$$d = 2\frac{\Sigma N_i(w) - \Sigma N_i(e)}{\Sigma N_i(w) + \Sigma N_i(e)}, \tag{3}$$

(⁵) $2S_2$ dans la formule de la référence (²) doit corriger comme S_2, par conséquent, toutes les valeurs λ des répartitions zénithales doivent diminuer de 0,1 unité environ.

(⁶) MAX MORAND, Y. AVIGNON, L. VAN ROSSUM et R. DESPREZ, *Comptes rendus*, **235**, 1952, p. 1639.

(⁷) *Rev. Mod. Phys.*, **10**, 1938, p. 194.

(⁸) *Cosmic ray physics* (Oxford), 1948, p. 309.

(⁹) *Phys. Rev.*, **86**, 1952, p. 917.

(¹⁰) *Phys. Rev.*, **83**, 1951, p. 1175.

$f_1(E)$ est le spectre différentiel primaire ([11]) des protons; E_e, E_w l'énergie de coupure en BeV (tableau II); des relations similaires devraient tenir compte des noyaux lourds. Les dissymétries calculées (tableau II) seraient beaucoup plus grandes que celles observées, cela peut signifier qu'une partie des particules provient d'autres angles par diffusion. Une meilleure approximation pourrait s'obtenir par des mesures très détaillées sur l'effet de latitude de cette composante.

TABLEAU II.

	Lat. géomag.	Long.	Altitude (m).	Proton (BeV)		Noyaux lourds		d.	
				E_w.	E_e.	E_w.	E_e.	obs.	calc.
Costermansville...	4° S	29°8′E	1600	9,86	19,89	4,52	9,51	0,31 ± 0,09	0,73
Tamanrasset......	25°30′N	6° N	1405	6,57	11,02	2,91	5,10	0,24 ± 0,08	0,53

CHIMIE PHYSIQUE. — *Thermodynamique et cinétique de la décomposition des nitrites alcalins et alcalinoterreux.* Note (*) de M. **André Péneloux**, présentée par M. Frédéric Joliot.

Bien que l'on ne connaisse pas les entropies standard des nitrites alcalins et alcalinoterreux, on peut cependant, grâce à l'équation approchée de Nernst, se faire une idée suffisante de l'ordre de grandeur des constantes d'équilibre pour pouvoir affirmer, ainsi que nous l'avons déjà montré ([1]), que parmi les quatre gaz (azote, nitrosyle, peroxyde d'azote, oxygène) formés au cours de la décomposition thermique de ces nitrites, seul l'azote pouvait toujours être considéré comme produit par une réaction à affinité positive. Il y a donc couplage entre les quatre réactions chimiques indépendantes qui représentent cette décomposition; nous avons pu expliquer ainsi tous les résultats expérimentaux déjà acquis ([2]).

Nous avons entrepris l'étude de l'évolution de la décomposition thermique des nitrites en fonction du temps; notre premier but était de rechercher les conditions pour lesquelles la réaction fournit de l'azote à l'exclusion de tout autre gaz. Nous avons considéré les sels de sodium, potassium, baryum; les résultats sont qualitativement les mêmes dans les trois cas.

Si on opère dans une nacelle en matière inerte (platine, or) et à une température suffisamment basse pour que la décomposition soit très lente, les deux seuls gaz produits sont l'azote et le nitrosyle. La décomposition

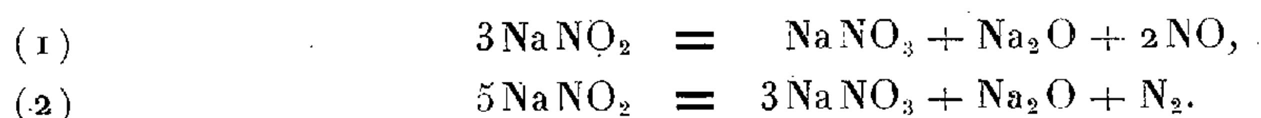
([11]) Kaplon, Peters, Reynolds et Ritson, *Phys. Rev.*, 85, 1952, p. 295.

(*) Séance du 12 octobre 1953.

([1]) *Comptes rendus*, 228, 1949, p. 483.

([2]) *Comptes rendus*, 228, 1949, p. 1940.

du nitrite de sodium peut être représentée dans ce cas par les deux équations chimiques indépendantes :

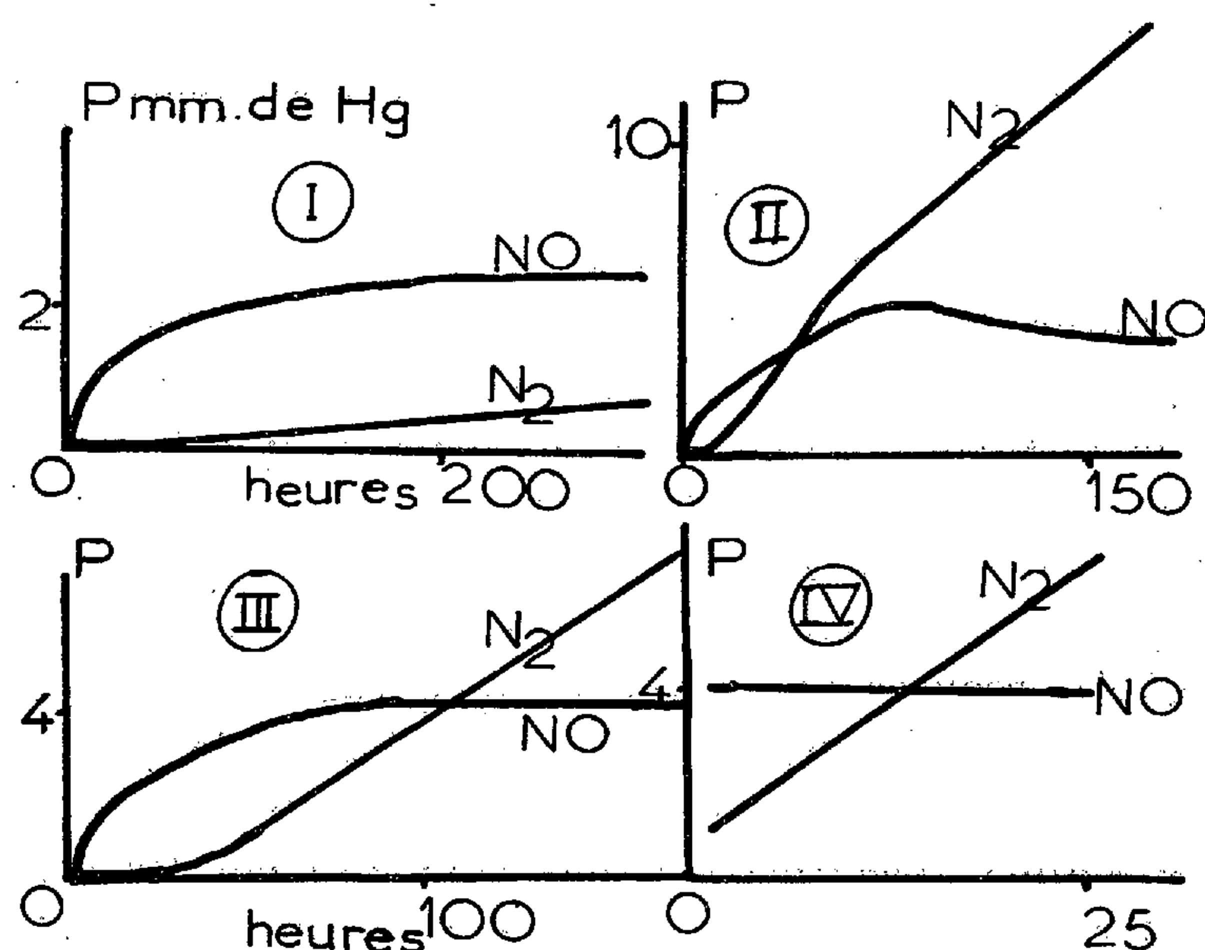


$$3NaNO_2 = NaNO_3 + Na_2O + 2NO, \quad (1)$$

$$5NaNO_2 = 3NaNO_3 + Na_2O + N_2. \quad (2)$$

Afin de ne pas être gênés par la présence de peroxyde d'azote, nous nous sommes limités ainsi à ne considérer que des décompositions dont la vitesse ne dépassait pas un millième à l'heure du nitrite utilisé.

Divers mélanges intimes de nitrite et de nitrate d'une masse approximative d'un gramme sont portés à des températures maintenues constantes à $\pm 0{,}25^\circ$ près. Les gaz produits se répandent dans un volume de 200 cm^3 à peu près; on suit l'évolution de la pression totale par des lectures à la jauge de Mac Leod. L'étude de la composition de ces gaz s'effectue de la manière suivante : on isole une petite partie de l'appareil dans laquelle on mesure la pression totale à la jauge de Mac Leod, puis on en plonge un point dans un vase Dewar contenant de l'azote liquide de température connue, une partie du nitrosyle se condense, on mesure la pression résiduelle; on peut alors calculer les pressions partielles d'azote et de nitrosyle. A la fin de chaque expérience, on prélève la totalité des gaz produits par une trompe à chute de mercure, on mesure leur volume, on les analyse sur la cuve à mercure. Notons que la connaissance des quantités d'azote et de nitrosyle produites permet de suivre la composition de la phase condensée.



Quatre exemples d'évolution des pressions d'azote et de nitrosyle sont donnés sur la figure ci-dessus :

(I) Décomposition à 305°C d'un mélange de titres molaires initiaux : nitrite de sodium 0,84 — nitrate de sodium 0,16;

(II) Décomposition d'un mélange de même titre à 324°C;

(III) Décomposition d'un mélange de même titre à 312°C;

(IV) Après avoir subi la décomposition (III), le mélange est porté à 554°C sous une pression de nitrosyle de 4 mm de mercure.

Une décomposition poursuivie suffisamment longtemps conduit toujours à une pression de nitrosyle stationnaire, mais ces pressions stationnaires ne sont pas des pressions d'équilibre : leur variation en fonction de la température, de la composition de la phase condensée ne correspond pas du tout à ce qu'on peut attendre de pressions d'équilibre. Pour s'en convaincre, il suffit de comparer les décompositions (III) et (IV).

Lorsque la pression de nitrosyle est stationnaire, la vitesse de production d'azote est constante.

D'une manière générale, une décomposition rapide produit toujours du peroxyde d'azote, une décomposition même lente d'un mélange de nitrite et de nitrate ne contenant pas d'oxyde métallique produit toujours du nitrosyle, du moins au début. Pour qu'il y ait production d'azote seul, il faut donc à la fois que la décomposition soit lente et que le nitrite contienne des quantités notables de ses produits de décomposition : nitrate et oxyde métallique.

ÉLECTROCHIMIE. — *Caractères particuliers de l'étincelle anodique en électrolyse par étincelle.* Note de M. **Pierre Barret**, présentée par M. Eugène Darmois.

Nous avons étudié au moyen d'oscillogrammes et par enregistrement cinématographique les caractères particuliers présentés par l'étincelle entretenue entre une électrode aérienne faite d'une sphère de platine de 1 mm de diamètre et la surface d'une solution électrolytique.

La source de courant est constituée par un transformateur 110/15 000 V; 1 kVA dont le courant est redressé à l'aide d'un kénotron. L'alternance redressée charge un condensateur de 3 μF qui débite à travers une résistance liquide de 0,5 MΩ réalisée au moyen de cinq tubes de 30 cm de long et 35 mm de diamètre intérieur, remplis d'un mélange de 90 % de glycérol et de 10 % d'eau. Chacun de ces tubes comporte un dispositif de thermosyphon grâce auquel l'électrolyte balaie constamment les électrodes. De plus, les tubes sont maintenus dans un bac isolé contenant 10 l d'eau pour assurer leur refroidissement. La température de l'ensemble n'augmente que de 4° C en 1 h.

La chute de tension dans l'étincelle est mesurée en appliquant la diffé-

rence de potentiel entre les électrodes, découpée dans le rapport 1/10, aux déflectrices verticales d'un tube cathodique préalablement étalonné.

Les prises de vue cinématographiques ont été réalisées avec Y. Doucet à raison de 64 images par seconde.

Entre deux électrodes métalliques, on obtient une étincelle continue avec développement, dès que le courant atteint une quinzaine de milliampères, d'une émission thermoionique. L'étincelle est alors très stable et la chute cathodique est normale; valeur mesurée : 350 V. Elle conserve cette valeur si l'on augmente l'intensité jusqu'à 30 mA, puis, elle a tendance à passer au régime d'arc. Ces phénomènes sont bien connus.

Par contre, lorsque la cathode est une solution électrolytique, il n'y a pas, évidemment d'émission thermoionique et l'on observe que, quoique l'étincelle soit continue et stable, la chute cathodique se stabilise autour de sa valeur anormale de 700 V. Même sur des solutions concentrées de NaCl et de Na_2CO_3, en poussant jusqu'à 40 mA, la chute cathodique n'est jamais descendue au-dessous de 700 V. Cependant, le phénomène de pulvérisation cathodique de l'électrolyte modifie d'une façon très curieuse la physionomie habituelle de l'étincelle. C'est ce que nous avons essayé de fixer à l'aide de l'enregistrement cinématographique :

Dès que la concentration ionique des solutions utilisées est suffisante, de l'ordre de celle d'une solution de KCl N/1, et dès que le courant atteint une intensité d'environ 20 mA, le jet de particules expulsées du liquide à la base de l'étincelle devient suffisant pour provoquer une extension du trait de feu dont les clichés ci-dessous donnent une idée. Chaque vue correspond donc à un temps de pose de 1/128 s.

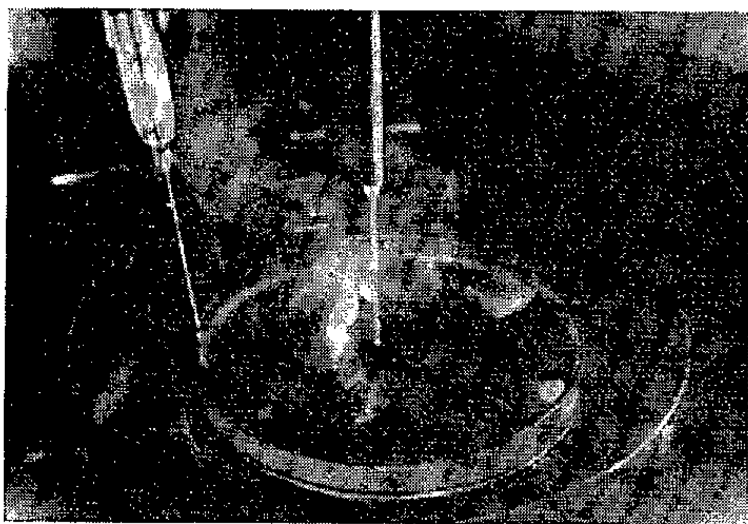


Fig. 1.

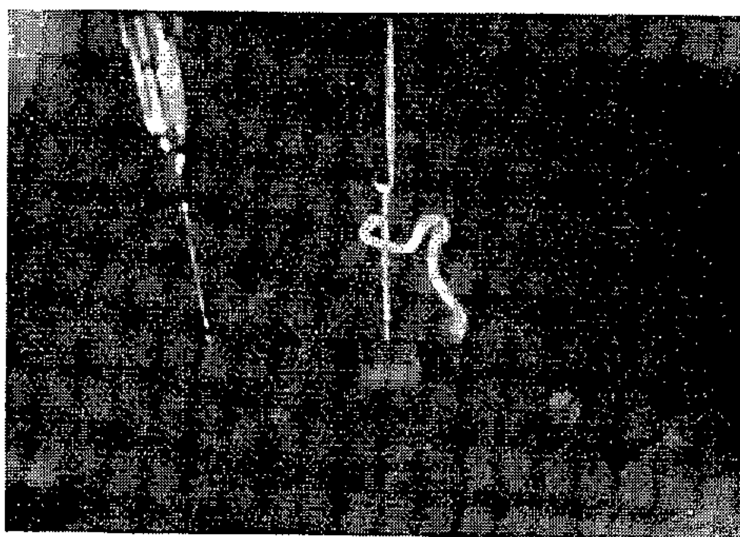


Fig. 2.

La distance entre la pointe de l'électrode et la surface liquide est de 6 mm, la tension de 10 000 V et l'intensité de 20 mA. L'étincelle s'établit d'abord normalement entre l'extrémité de l'électrode et la solution; puis comme s'il était soufflé par le jet de particules d'érosol, le trait de feu est dévié suivant un coude brusque (*fig.* 1).

Simultanément, l'extrémité anodique de l'étincelle remonte le long du fil de platine constituant l'anode tandis que la tache cathodique se déplace sur la surface liquide comme l'illustre la figure 2. Cet étirement se poursuit sans aucune interruption du courant jusqu'à ce que le trait de feu atteigne une dizaine de centimètres de long (*fig.* 3) c'est-à-dire près de 20 fois la

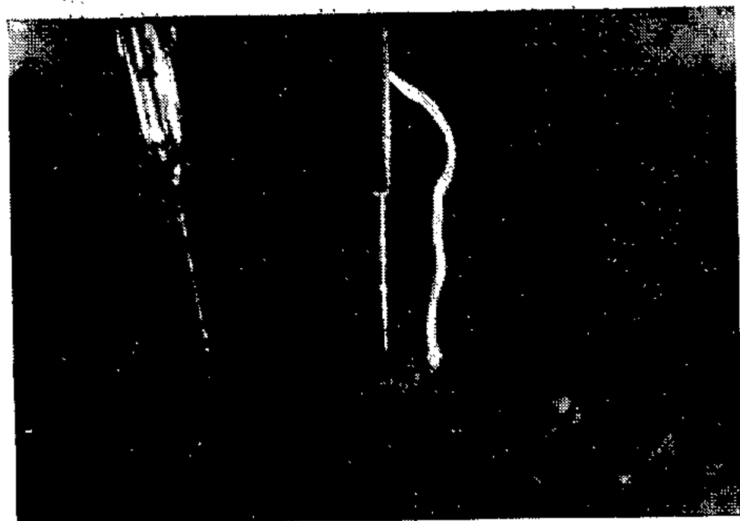


Fig. 3.

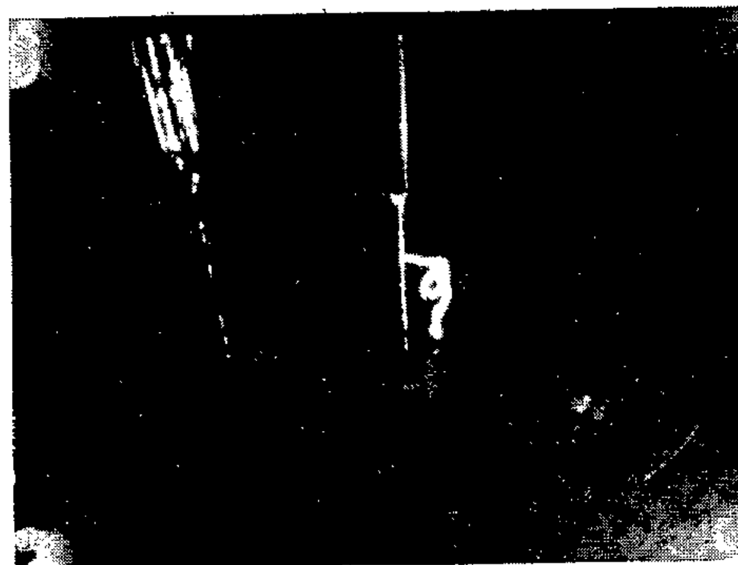


Fig. 4.

distance explosive habituelle. Puis le courant s'interrompt brusquement et un processus identique s'amorce de nouveau. Tout le trait de feu émet intensément le spectre de l'ion métallique en solution ce qui montre que ce trait de feu anormal se développe dans l'aérosol. Les formes qu'il prend au cours de cette évolution peuvent être extrêmement variées et curieuses comme cette boucle que montre la figure 4.

Ce qui est à souligner c'est qu'au cours de ce cycle et quoique l'étincelle reste stable jusqu'à l'allongement maximum, la chute cathodique reste anormale et la décharge ne prend jamais un caractère d'arc ce qui semble prouver que l'arrachement des particules liquides de la surface de la solution n'a nullement le même effet qu'une émission thermoionique ou qu'une émission électronique par effet de champ.

ÉLECTROCHIMIE. — *Contribution à l'étude de la diffusion des ions métalliques à travers les dépôts métalliques électrolytiques.* Note de M. **Helmi Makram**, présentée par M. Eugène Darmois.

Dans une précédente Note [1] il a été exposé une méthode d'étude de la diffusion d'ions métalliques (cuivre) à travers un revêtement électrolytique (chrome) consistant à suivre le passage des ions cuivre, préalablement marqués à la pile atomique, à travers un dépôt de chrome dans une solution de sulfate de cuivre.

---

[1] *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 955.

On a été ainsi conduit à introduire la notion de « temps de passage » qui est le temps nécessaire pour que les ions marqués apparaissent en solution.

Dans la présente Note on se propose de rendre compte des résultats expérimentaux relatifs à l'étude de la variation du temps de passage en fonction de la composition des bains de chrome utilisés pour faire le revêtement.

Un facteur important des bains de chromage est la teneur en ions SO_4^{--}, aussi avons-nous spécialement étudié l'influence de cette teneur sur le temps de passage.

Pour cela on a utilisé des bains contenant 250 g/l de CrO_3 et l'on a ajouté des quantités croissantes de SO_4^{--} sous forme de SO_4Na_2.

Pour chaque composition de bain, on a fabriqué plusieurs plaques d'épaisseurs différentes et l'on a tracé la courbe $\mathrm{Ln\,T} = f(e)$.

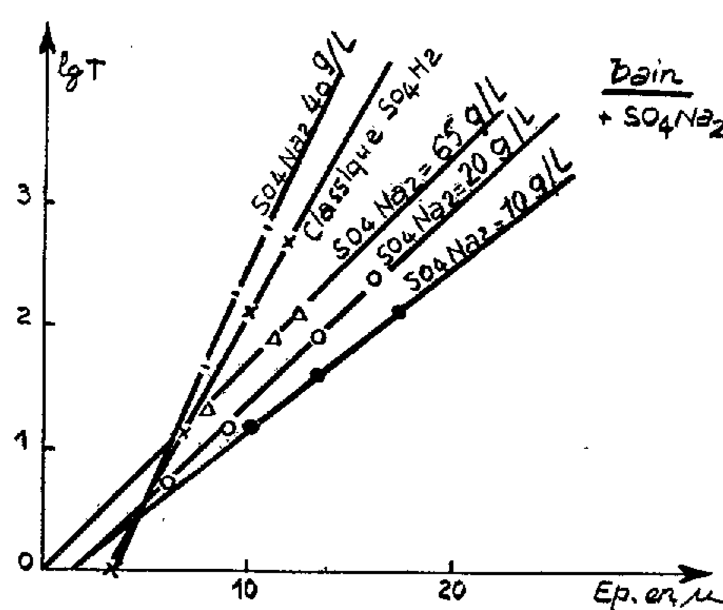


Fig. 1.

Ainsi qu'il a déjà été exposé dans le cas du bain classique : CrO_3 250 g/l SO_4H_2 : 2,5 g/l cette variation est représentée par une droite. On obtient le même résultat avec des bains de compositions différentes mais la pente de la droite est considérablement affectée par la composition du bain. C'est ainsi que l'addition d'ions SO_4^{--} provoque d'abord une diminution de la pente puis une augmentation à partir de 20 g/l, suivie elle-même d'une diminution après passage par un maximum, qui correspond à 40 g/l de SO_4Na_2. La figure 1 représente les différentes droites $\mathrm{L}n\mathrm{T} = f(e)$ qui correspondent aux divers bains étudiés.

La figure 2 représente la variation de la pente avec la teneur en SO_4Na_2.

Pour interpréter ces résultats il faut se rappeler que le temps de passage caractérise la porosité du revêtement électrolytique et par suite, son pouvoir protecteur considéré du point de vue de la corrosion.

La considération du faisceau de droites représenté à la figure 1 montre donc que, le pouvoir protecteur du revêtement est maximum pour une certaine teneur (40 g/l de SO_4Na_2). Il faut remarquer que, corrélativement, le bain

correspondant nécessite des densités de courant très fortes et une température élevée et que le pouvoir réflecteur des revêtements obtenus est supérieur à

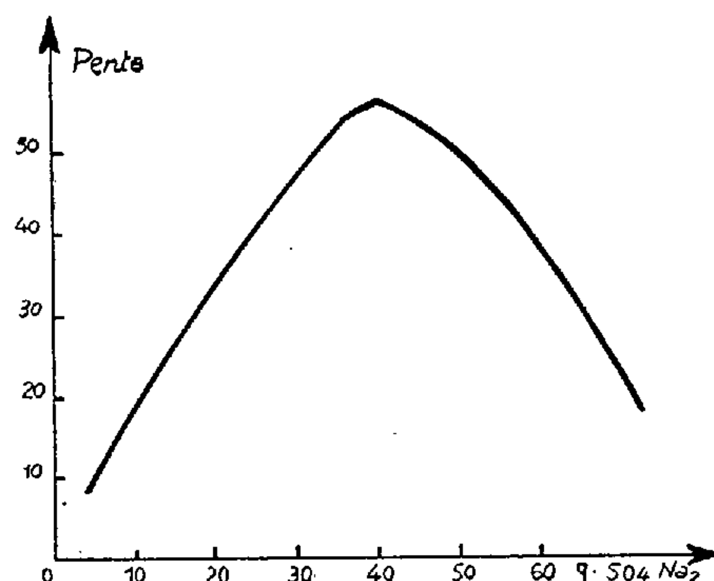


Fig. 2.

celui des bains classiques. Ceci semble correspondre à une structure cristalline plus fine et plus compacte ce qui est en accord avec une porosité plus faible.

ÉLECTROCHIMIE. — *Sur la définition de deux points isohydriques de natures différentes : le « point isohydrique soluté » et le « point isohydrique solvant ».* Note de M. **Georges Carpéni**, présentée par M. Louis Hackspill.

La dépendance du pI de la concentration du soluté *acide* A se manifeste sous la forme d'un déplacement d'abscisse (et de pH) et conduit à *deux* pI distincts bien que semblables. Des précisions sont données sur les coordonnées — taux de salification et pH — de ces points I_A et I_S.

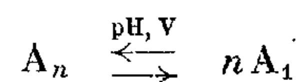
L'interprétation théorique du réseau des courbes de neutralisation *à point isohydrique* (pI) est basée, d'après nos précédentes publications ([1]), sur l'hypothèse d'un équilibre entre DEUX formes A_1 et A_n, différemment condensées (ou associées), d'un même individu chimique A, doué de propriétés acides ([2]). Les deux formes : monomères A_1 et « polymère » A_n, sont évidemment interdépendantes, puisqu'elles sont liées par une relation de

---

([1]) *Voir,* en particulier, la Communication et les Mémoires du *Bull. Soc. Chim.* : *a.* 1948, p. 505; *b.* 1948, p. 629; *c.* 1949, p. 344 et *d.* 1952, p. 1010.

([2]) A est, par exemple, un oxyde hydraté acide — comme GeO_2.aq. ou CrO_3.aq. — mais peut encore s'identifier avec une molécule acide monomère A_1, telle CH_3COOH ou $C_6H_4(OH)_2$, etc. A_n serait la forme condensée ou associée de A (ou de A_1), comme par exemple $Ge_5O_{11}H_2$ ou $Cr_2O_7K_2$ ou encore le sel (complexe) $2C_6H_4(OH)_2.C_6H_4(OH)(ONa)$. Pour abréger, A_1 et A_n peuvent représenter aussi bien des *molécules* (acides ou sels) que des *ions* (anions).

condensation-dégradation du type



fonction du pH et de la dilution V ([3]).

Les résultats obtenus à l'aide de cette hypothèse de travail ayant été des plus satisfaisants, nous avons jugé opportun de généraliser les conclusions et « d'admettre que l'évolution d'une même molécule chimique fondamentale A ne peut s'oppérer, — dans un domaine de *concentration* $[A]_1 \leqq [A] \leqq [A]_2$ et pour une zone *d'activités* protoniques $(H^+)_1 \leqq (H^+) \leqq (H^+)_2$ donnés, — que par paliers successifs, non simultanés ». Ce sont là, précisément, les termes mêmes de notre (premier) postulat du point isohydrique (1 *a*), postulat qui ne saurait se démontrer, — puisqu'il est censé traduire un phénomène naturel, — mais qu'il convient de justifier par l'ensemble de ses conséquences théoriques et expérimentales. Or, toutes les conséquences examinées jusqu'à présent nous paraissent parfaitement compatibles avec son énoncé et cela même si l'on tient compte des critiques formulées récemment ([4]).

Cependant des expériences nouvelles confirment, en accord avec l'expression générale du postulat : 1° que le pI est toujours présent ; 2° qu'il est manifestement dépendant des concentrations de A, puisqu'il existe en général *deux* régions différentes de concentrations, pour chacune desquelles il y a un pI distinct : bien qu'en conservant ses caractères propres ([5]), le pI est donc *susceptible de déplacements*. C'est à la suite de cette remarque que j'ai été amené à formuler récemment un *deuxième* postulat sous la forme suivante ([6]) : « en solution (aqueuse) homogène et dans un domaine de concentrations donné $[AH]_1 \leqq [AH] \leqq [AH]_2$, les équilibres électrolytiques ayant lieu entre

---

([3]) V est le volume contenant la molécule-gramme de soluté A (ou A_1).

([4]) *Voir* Byé, *Bull. Soc. Chim.*, 1953, p. 390 et Souchay, *ibid.*, 1953, p. 395. Malgré sa forme, l'article de Byé apporte une contribution plutôt à l'appui de notre postulat, puis qu'il tend à montrer que lorsqu'il y a pI.... « on peut diviser en deux groupes les ions qui se partagent la majeure partie de la matière de l'isopolyacide. A l'intérieur de chacun de ces groupes, les degrés de condensation sont très voisins ou même identiques. Par contre, les degrés de condensation sont nettement différents d'un groupe à l'autre » : ceci est en accord avec nos conceptions, exprimées par le postulat. Cependant Byé envisage, avec raison, la *possibilité* de points « *pseudo*-isohydriques » et ceux-ci sont expérimentalement difficiles sinon impossibles à différencier des pI *vrais* : notre hypothèse de travail généralisée garde donc bien son caractère de « postulat ». Quant aux observations de Souchay (l. c.), je ne puis décidément pas les approuver, mais, pour éviter toute discussion inutile, il vaut mieux attendre de l'expérience l'infirmation ou la confirmation des thèses en présence.

([5]) La définition du pI se rattache aux variations $\Delta pH/\Delta \log V$ du pH avec la dilution V : *nulle* en I, cette variation est *positive* en deçà de I et *négative* au delà de I.

([6]) *Voir* les *Abstracts of Papers* (p. 43-44) du *XIIIe Congrès de Chimie de Stockholm*, 1953 ; on y trouvera également quelques détails et des exemples concrets.

un acide AH et une base (forte) B *quelconques*, conduisent toujours à un point isohydrique et à un seul ».

En fait, les phénomènes observés relatifs au pI peuvent, jusqu'à nouvel ordre, se résumer comme suit : les équilibres électrolytiques relatifs à la réaction $A + B = A' + B'$, entre un acide A et une base B(A' et B' étant, respectivement, l'acide et la base « correspondants » de B et de A), conduisent toujours à un pI; celui-ci sera désigné, suivant les cas et pour les raisons qui vont suivre, soit par I_A : « point isohydrique soluté » ($= pI_A$), soit par I_S : « point isohydrique solvant » ($= pI_S$). Le point de concours est 1° un pI_A, lorsque son abscisse $x(I_A)$ est $0 \leqslant x(I_A) \leqslant 1$ (7), c'est-à-dire *nettement différente* soit de celle de l'acide A(ou AH) pur ($x = 0$), soit de celle du sel monomère A_1^- pur ($x = 1$); 2°) un pI_S, lorsque son abscisse $x(I_S)$ est *peu différente* soit de $x = 0$ [si $pH(I_A) > 7$], soit de $x = 1$ [si $pH(I_A) < 7$] (8).

Il semble, cependant, que dans la plupart des cas — ou peut-être dans tous les cas, surtout si l'on envisage également les solutions *non aqueuses* (9) — les deux pI, I_A et I_S, existent tous deux, mais dans des domaines de concentrations différentes, donc sans jamais être simultanés. Dans le cas général, on aurait ainsi :

1° pour $[A] \geqq [A]_{max}$, un pI_A de coordonnées $0 \leqslant x(I_A) \leqslant 1$ et, suivant la force de l'acide A, $pH(I_A) < 7$ ou $pH(I_A) > 7$;

2° pour $[A]_{min} \geqq [A]$, un pI_S de coordonnées $x(I_S) \neq 0$, si $pH(I_A) > 7$, ou $x(I_S) = 1$, si $pH(I_A) < 7$ (8), et, dans tous les cas [c'est-à-dire : quel que soit $pH(I_A)$], $pH(I_S) = pk_S/2$ (10).

Nous donnerons dans les prochaines Notes de cette série, d'une part, la signification qui s'attache à pI_A et à pI_S, et, d'autre part, plusieurs applications à des exemples concrets.

MAGNÉTOCHIMIE. — *Sur la préparation et la susceptibilité magnétique des alcanoates de cobalt divalent.* Note de M. **Claude Moreau** et M[lle] **Marcelle Vatteroni**, transmise par M. Paul Pascal.

La magnétochimie des alcanoates de cobalt divalent indique que la plupart de ces sels anhydres doivent avoir, à l'état solide, une structure complexe.

---

(7) Le taux de neutralisation $x = [A^-]/[AH] + [A^-]$. En posant $[AH] + [A^-] = 1$, si l'acide AH (ou A_1) est *mono*basique, x varie naturellement de 0 à 1.

(8) Pour les sels d'acides moyennement faibles [$pH(I_A) < 7$] et de bases fortes, l'abscisse de pI_S est, par suite d'hydrolyse, légèrement différente de celle du point d'*équivalence* de A_1 et correspond alors au point de *neutralité* défini par le $pk_S/2$ du solvant (*cf.* 10) : on a donc $x \neq 1$.

(9) Des détails seront fournis dans une prochaine publication.

(10) pk_S est le cologarithme habituel du produit ionique du solvant (amphotère) considéré; dans le cas de l'eau : $pk_S = pk_e \neq 14$, d'où $pH(I_S) \neq 7$ (*cf.* 7).

Préparation des alcanoates de cobalt. — On les obtient en dissolvant l'hydroxyde de cobalt sec dans l'alcanoïque, au sein de l'alcool absolu.

L'hydroxyde de cobalt est préparé en amenant, par addition d'ammoniaque, le pH d'une solution de nitrate ou de chlorure cobalteux à la valeur 8,3; le précipité est lavé à l'eau, à l'alcool et à l'éther, puis séché à 50°C. On l'ajoute par petites portions à l'acide gras, légèrement en excès, dissous dans l'alcool absolu; on fait bouillir à reflux en agitant régulièrement. En général, l'alcanoate, qui est peu soluble dans l'alcool, précipite; on filtre, on essore, on lave avec un peu d'alcool avant de porter à l'étuve ou dans un dessiccateur. La pureté est satisfaisante : le dosage du cobalt à l'aide du Complexon 1 indique 98 à 99 % de la quantité théorique.

Mesures magnétiques. — On a mesuré la susceptibilité magnétique spécifique χ à 20°C, en utilisant le dispositif classique décrit par Pascal pour les solides pulvérisés. On en a déduit la valeur $\chi_{Co^{++}}$ de l'ion Co^{++}, compte tenu du diamagnétisme des atomes figurant dans la molécule.

Acides utilisés.	Formules des sels.	Valeurs à 20°C de $\chi.10^6$.	Valeurs à 20°C de $\chi_{Co^{++}}.10^6$.
Méthanoïque	$(HCO_2)_2Co, 2OH_2$	56,2	10 480
Éthanoïque	$(CH_3CO_2)_2Co$	62,16	11 090
Éthanoïque	$(CH_3CO_2)_2Co, 4OH_2$	52,0	13 230
Propanoïque	$(CH_3CH_2CO_2)_2Co, 3OH_2$	53,7	14 210
Butanoïque	$[CH_3(CH_2)_2CO_2]_2Co$	45,6	10 760
Pentanoïque	$[CH_3(CH_2)_3CO_2]_2Co$	46,4	12 270
Hexanoïque	$[CH_3(CH_2)_4CO_2]_2Co$	33,4	9 830
Heptanoïque	$[CH_3(CH_2)_5CO_2]_2Co$	36,4	11 740
Nonanoïque	$[CH_3(CH_2)_7CO_2]_2Co$	33,3	12 690
Undécanoïque	$[CH_3(CH_2)_9CO_2]_2Co$	32,7	14 340
Dodécanoïque	$[CH_3(CH_2)_{10}CO_2]_2Co$	30,4	14 600
Hexadécanoïque	$[CH_3(CH_2)_{14}CO_2]_2Co$	28,0	16 150
Octadécanoïque	$[CH_3(CH_2)_{16}CO_2]_2Co$	26,8	17 220

La précision des mesures magnétiques est de 1 à 2 % environ.

Dans le cas du sulfate de cobalt, divers expérimentateurs avaient trouvé un moment magnétique atomique de 25 magnétons de Weiss; si la loi de Curie s'applique, on est ainsi conduit à 20° C, à la valeur $\chi_{Co^{++}}.10^6 = 10\,820$.

Pour le formiate, l'acétate anhydre, le butanoate et l'hexanoate, on est encore au voisinage de cette valeur; mais on obtient des chiffres nettement supérieurs dans le cas des autres alcanoates. Des mesures de susceptibilités effectuées aux basses températures permettront de préciser ces résultats qui laissent prévoir des structures complexes.

CHIMIE THÉORIQUE. — *Sur le calcul de quelques grandeurs moléculaires.* Note (*) de M. **Alexandre Laforgue**, présentée par M. Louis de Broglie.

Connaissant les diagrammes au sens le plus général [1] on connaît toute une classe de grandeurs spécifiques d'une molécule. Nous en avons rassemblé quelques-unes dont le calcul effectif repose sur les intégrales usuelles et leurs dérivées.

1. *Grandeurs dérivées.* — Soit Γ la fonction d'onde (normée) d'un état stationnaire d'un système de corpuscules, on sait que, les observations possibles d'une grandeur étant les valeurs propres d'un opérateur $\mathcal{G}$ qui la symbolise, leur valeur moyenne sera

$$\mathrm{G} = \int \Gamma \mathcal{G} \Gamma \, d\tau, \tag{1}$$

Γ dépend de paramètres λ, tel le champ électrique où est plongé le système; $\mathcal{G}$ est défini au moyen de paramètres ζ.

Faisons varier ζ : les valeurs propres et la valeur moyenne varient; la dérivée de G sera de la forme (1) pourvu qu'on puisse définir un opérateur dérivé

$$\frac{\partial \mathrm{G}}{\partial \zeta} = \int \Gamma \mathcal{G}' \Gamma \, d\tau, \qquad \mathcal{G}' = \frac{\partial \mathcal{G}}{\partial \zeta}.$$

Faisons varier λ, les valeurs propres de $\mathcal{G}$ restent fixes G varie, sa dérivée s'écrit sans peine. En particulier si $\mathcal{G}$ est une simple multiplication, on pourra considérer la dérivée comme valeur moyenne d'une grandeur symbolisée par le nouvel opérateur $\mathcal{F}$

$$\frac{\partial \mathrm{G}}{\partial \lambda} = \int \Gamma \mathcal{F} \Gamma \, d\tau, \qquad \mathcal{F} = 2 \mathcal{G} \frac{\partial}{\partial \lambda}.$$

2. *Dérivées d'une grandeur monoélectronique.* — Prenons $\mathcal{G}$ somme de contributions de chaque corpuscule, $\mathcal{F}$ et $\mathcal{G}'$ seront des opérateurs de même forme soit pour des noyaux s et des électrons i

$$\mathcal{G} = \sum_i g(i) + \sum_s g_s(s).$$

Séparons la fonction électronique où les coordonnées de s apparaîtront comme des paramètres. On sait [1] que pour une forme usuelle et très générale construite sur des orbitales atomiques a, b, ... et compte tenu du fait que g

(*) Séance du 12 octobre 1953.

(1) A. Laforgue, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 1299.

ne contient pas les paramètres λ, on peut écrire une systématique

(2) $$G = \sum_a \mathbf{j}_a G_a + \sum_{ab} \mathbf{k}_{ab} G_{ab} + \sum_s G_s,$$

(3) $$G_a = \int aga\, d\tau, \qquad G_{ab} = \int (agb + bga)\, d\tau.$$

Quand on remplace g par $\partial g/\partial \zeta$ on conserve ces mêmes développements, mais non quand on remplace g par $2g\,\partial/\partial\lambda$:

(4) $$\frac{\partial G}{\partial \lambda} = \sum_a \mathbf{j}_a \frac{\partial G_a}{\partial \lambda} + \frac{\partial \mathbf{j}_a}{\partial \lambda} G_a + \sum_{ab} \mathbf{k}_{ab} \frac{\partial G_{ab}}{\partial \lambda} + \frac{\partial \mathbf{k}_{ab}}{\partial \lambda} G_{ab} + \sum_s \frac{\partial G_s}{\partial \lambda}.$$

3. *Dérivées du potentiel.* — Exemple de dérivation de l'opérateur, voici trois expressions monoélectroniques fonctions de point (repéré par xyz ou $\vec{r}$)

Potentiel :

$$v_{\vec{r}}(i) = e \operatorname{mod}^{-1}(\vec{r} - \vec{r}_i);$$

Champ :

$$\vec{h}_{\vec{r}}(i) = \overrightarrow{\operatorname{grad}}\, v_{\vec{r}}(i) = -e(\vec{r} - \vec{r}_i) \operatorname{mod}^{-3}(\vec{r} - \vec{r}_i);$$

Dérivée seconde :

$$t_{xyz}(i) = \frac{\partial^2 v(i)}{\partial x^2} = e[2(x - x_i)^2 - (y - y_i)^2 - (z - z_i)^2][(x - x_i)^2 + (y - y_i)^2 + (z - z_i)^2]^{-\frac{5}{2}}.$$

Le calcul effectif ne nécessite que ces intégrales énergétiques à trois centres, les autres se déduisant par dérivation

$$V_{\vec{r},ab} = \int a(i)\, e \operatorname{mod}^{-1}(\vec{r} - \vec{r}_i)\, b(i)\, d\sigma_i.$$

En particulier pour un rayon $V_{s,ab}$ sont usuelles. On sait que $\vec{H}_s = 0$, dans une méthode approchée où l'on suppose les noyaux immobiles : d'où une vérification de l'erreur. D'autre part T_s est comparable à l'expérience par la mesure du couplage quadripolaire.

4. *Dérivées du moment polaire.* — Voici maintenant, un exemple de dérivation par rapport à un paramètre λ qui sera ensuite précisé. Posons :

$$\vec{m}(i) = e\vec{r}(i), \qquad \vec{n}(i) = 2e\vec{r}(i)\frac{\partial}{\partial \lambda}.$$

On sait ([2]) qu'à des conditions larges, le résultat des intégrations $\vec{M}_{ab}$ se représente par l'expression

$$\vec{M}_{ab} = S_{ab}(\omega_a^b \vec{M}_a + \omega_b^a \vec{M}_b), \qquad \omega_a^b + \omega_b^a = 1, \qquad S_{ab} = \int ab\, d\tau$$

([2]) R. Daudel et A. Laforgue, *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 1608.

et de là se définissent les charges liées au moment polaire

$$q_a = \mathbf{j}_a + \sum_b S_{ab}\,\omega_a^b\,\mathbf{k}_{ab}, \tag{5}$$

$$\vec{M} = \sum_a q_a \vec{M}_a - \sum_s Z_s e\,\vec{r}_s \quad (Z_s \text{ nombre atomique}). \tag{6}$$

Regroupons le développement (4) ou dérivons l'expression (6)

$$\vec{N} = \frac{\partial \vec{M}}{\partial \lambda} = \sum_a \frac{\partial q_a}{\partial \lambda}\vec{M}_a + \sum_s e(Q_s - Z_s)\frac{\partial \vec{r}_s}{\partial \lambda}$$

sachant que si une orbitale a est relative au noyau s, elle subit la même translation que lui avec λ et posant $Q_s = \Sigma q_a$.

Si λ est le champ extérieur, $\vec{N}$ est la polarisabilité; si λ est une coordonnée normale des noyaux, N qu'on appelle non sans danger « charge apparente » est liée à l'intensité infrarouge correspondante.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Condensations de l'acétylacétanilide avec les aldéhydes gras*. Note de M. **Paul Pastour**, présentée par M. Marcel Delépine.

Cette Note a pour objet de rapporter les résultats que nous avons obtenus en condensant l'acétylacétanilide, et ses dérivés méthylés, avec les aldéhydes gras : comme pour les aldéhydes aromatiques (1), (2), les catalyseurs employés sont la pyridine et la pipéridine.

Nous avons montré, dans une Note précédente (1), que les aldéhydes aromatiques donnent naissance, en présence de pyridine, à des produits du type benzylidène-acétylacétanilide. Les aldéhydes gras se comporte différemment : lorsqu'on les condense avec l'acétylacétanilide, soit en solution pyridinique pure, soit en solution alcoolique additionnée de traces de pyridine, on obtient exclusivement, à froid comme à chaud, des composés du type alcoylidène bis acétylacétanilide, soit :

$$R{-}CH{=}\left[CH\begin{matrix}\diagup CO{-}CH_3 \\ \diagdown CO{-}NH{-}C_6H_5\end{matrix}\right]_2$$

(I)

Par contre, en présence d'une trace de pipéridine, ces aldéhydes réagissent comme les aromatiques en donnant des produits de condensation *isomères* des précédents (I), à savoir des cyclohexanolones substituées (2), soit :

```
C6H5—NH—CO—CH   CO
        R—CH< 2 3  4 5 >CH2
               1    6
C6H5—NH—CO—CH   C(CH3)(OH)
```

(II)

(1) A. Meyer et P. Pastour, *Comptes rendus*, 228, 1949, p. 576.

(2) P. Pastour, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1974.

A. CONDENSATION EN MILIEU PYRIDINIQUE. — Nous avons condensé l'*éthanal*, le *propanal* et l'*œnanthal*. (L'étude de la condensation du formol dans des conditions analogues est en cours.)

1° *Éthylidène bis acétylacétanilide* ($C_{22}H_{24}O_4N_2$). — On chauffe à reflux pendant une heure 50 cm³ d'alcool dans lesquels sont dissous 1/20° de mole d'acétylacétanilide et 1/40° d'éthanal. Après 10 heures de repos à la température ordinaire, les premiers cristaux apparaissent. On finit par isoler un produit qui, purifié par recristallisation dans l'alcool à 50 % répond à la formule $C_{22}H_{24}O_4N_2$. Le rendement est de l'ordre de 60 %.

Beaux cristaux incolores du système hexagonal. F. 160° C. Légère halochromie jaune dans l'acide sulfurique concentré. Teinte brune avec le chlorure ferrique à chaud. Ce composé n'absorbe pas le brome à froid, mais l'absorbe à chaud ce qui indique une tendance à l'énolisation.

Nous avons essayé d'obtenir l'éthylidène-acétylacétanilide; à cet effet nous avons dissous, molécule à molécule dans de la pyridine pure l'acétylacétanilide et l'éthanal. Après trois jours de repos à la température ordinaire on ajoute deux volumes d'alcool à 50 %. La cristallisation se produit aussitôt : il s'agit encore d'éthylidène bis acétylacétanilide.

Dans des conditions identiques à la première préparation, nous avons encore obtenu l'*éthylidène bis acétylacéto-p-toluidide* ($C_{24}H_{28}O_4N_2$) (lamelles hexagonales fondant à 156° C).

2° *Propylidène bis acétylacétanilide* ($C_{23}H_{26}O_4N_2$) et *œnanthylidène bis acétylacétanilide* ($C_{27}H_{24}O_4N_2$). — Ces composés sont préparés comme les précédents. Le premier fond à 166° C, il est isolé sous forme de cristaux hexagonaux. Le second cristallise en longs rectangles fondant à 137° C.

B. CONDENSATION DANS L'ALCOOL A L'ÉBULLITION EN PRÉSENCE DE PIPÉRIDINE (Produits II). — On opère comme dans le cas des aldéhydes aromatiques ([2]). La réactivité des aldéhydes gras est cependant telle que le produit de condensation se prend en masse en quelques minutes dans tous les cas. On a ainsi préparé :

ÉTHANAL. — 1° *Diméthyl*-2.6 *dianilide*-1.5 *cyclohexanol*-2 *one*-4 ($C_{22}H_{24}O_4N_2$), F 260° C. — Fines aiguilles incolores. Teinte vert foncé au chlorure ferrique à chaud.

2° *Diméthyl*-2.6 *di-o-toluidide*-1.5 *cyclohexanol*-2 *one*-4 ($C_{24}H_{28}O_4N_2$), F 255° C. — Aiguilles incolores.

3° *Diméthyl*-2.6 *di-p-toluidide*-1.5 *cyclohexanol*-2 *one*-4 ($C_{24}H_{28}O_4N_2$), F 253° C. — Aiguilles incolores.

PROPANAL. — 1° *Éthyl*-6 *méthyl*-2 *dianilide*-1.5 *cyclohexanol*-2 *one*-4 ($C_{23}H_{26}O_4N_2$), F 260° C. — Fines aiguilles incolores.

OENANTHAL. — 1° *Hexyl*-6 *méthyl*-2 *dianilide*-1.5 *cyclohexanol*-2 *one*-4 ($C_{27}H_{34}O_4N_2$), F 235° C. — Fines aiguilles incolores.

2° *Hexyl*-6 *méthyl*-2 *di-o-toluidide*-1.5 *cyclohexanol*-2 *one*-4 ($C_{29}H_{38}O_4N_2$), F 233° C. — Longues aiguilles incolores.

3° *Hexyl-6 méthyl-2 di-p-toluidide-1.5 cyclohexanol-2 one-4* ($C_{29}H_{38}O_4N_2$), F 235° C. — Fines aiguilles incolores.

C. Isomérisation des produits (I) en produits (II). — Tous les produits du type éthylidène *bis*-acétylacétanilide (I) ont une propriété commune intéressante : sous l'influence d'une trace de pipéridine ils s'isomérisent tous en produits correspondants du type (II).

Cette isomérisation est particulièrement aisée à réaliser : on fait passer (I) en solution dans l'alcool. On chauffe jusqu'à l'ébullition, on ajoute une goutte de pipéridine pour une solution alcoolique contenant 1 % de mole de (I); le produit (II) ne tarde pas à précipiter.

Nous préciserons dans une prochaine Note le mécanisme de cette isomérisation; nous indiquerons également quelques-uns des résultats que nous avons obtenus en utilisant la diéthylamine, la triéthylamine comme catalyseurs dans le cas des aldéhydes aromatiques et nous décrirons les nouveaux produits que nous avons pu isoler en faisant agir la pipéridine sur les composés du type benzylidène-acétylacétanilide.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Cétones dérivées du dibenzo-1.2, -4.5 subérane. La dione 3.6 et sa forme tautomère : la dibenzo γ hydroxytropone.* Note (*) de MM. **Jean Rigaudy** et **Lucien Nedelec**, présentée par M. Charles Dufraisse.

On décrit un nouveau mode de préparation de la dibenzo-1.2,-4.5 subéranetrione-3.6.7. Par la méthode de Wolff-Kishner, cette tricétone est réduite en dione-3.6 dont la forme tautomère, dibenzo γ hydroxytropone, est isolable. On vérifie qu'il en est de même pour la dione-3.6 phénylée en 7 antérieurement décrite.

L'oxydation à l'anhydride sélénieux de la dibenzo-1.2,-4.5 subérone-6, I, nous a fourni une première méthode de préparation de la dibenzo-1.2, -4.5 subéranetrione-3.6.7, II (1). En complément à ce travail, un nouveau mode de synthèse de cette tricétone, II, a maintenant été trouvé dans l'application de la même réaction à la dibenzo-1.2,-4.5 subérone-3, III. Nous avons ensuite cherché à atteindre à partir de la tricétone, II, la dibenzo-1.2, -4.5 subéranedione-3.6, VI, dont la forme énolique, VIII, possède une structure du type γ hydroxytropone, structure encore mal connue et qui fait actuellement l'objet de nombreux travaux.

La dibenzo-1.2,-4.5 subérone-3, III, considérée jusqu'ici comme un liquide (2), (3), (4) a pu être obtenue à l'état cristallisé, F_{inst} 34-35°. Le chauf-

(*) Séance du 19 octobre 1953.

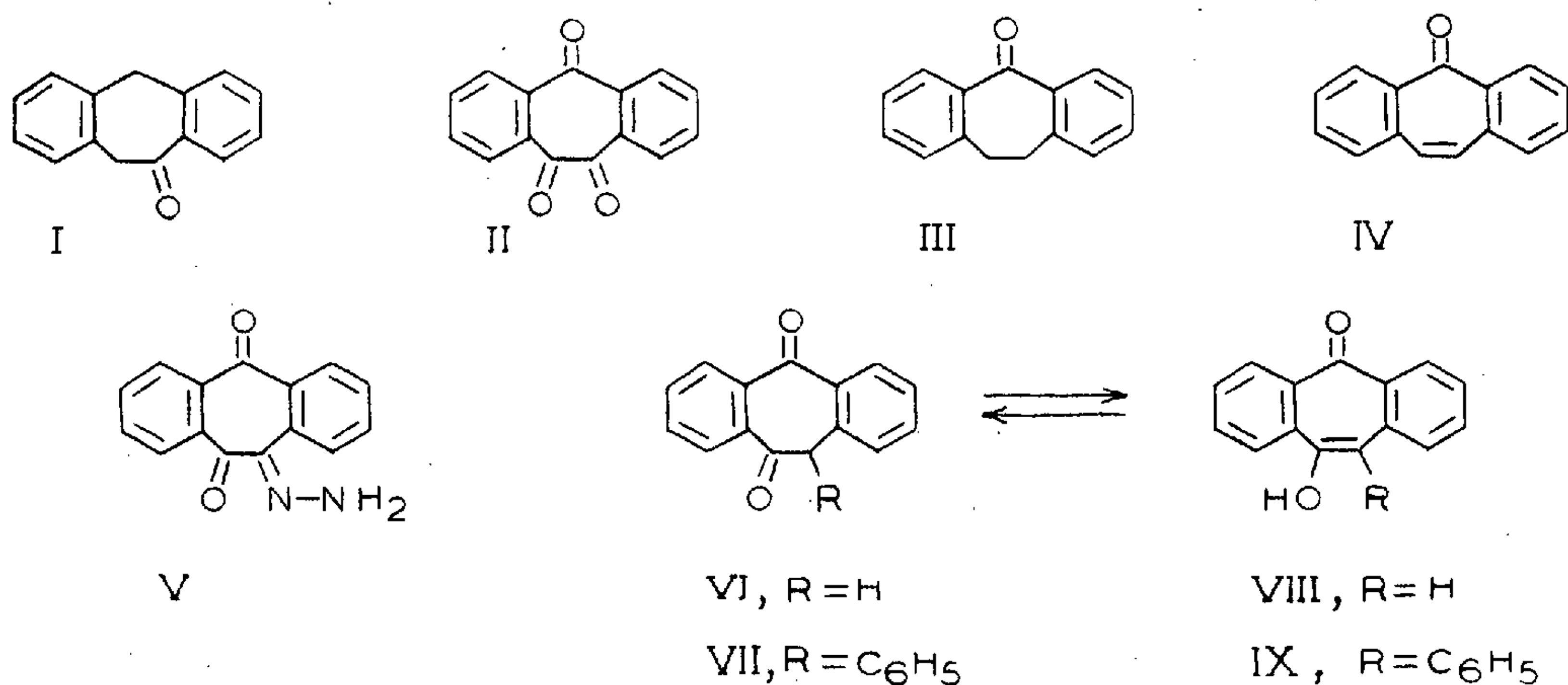
(1) J. Rigaudy et L. Nedelec, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1287.

(2) W. Treibs et H. Klinkhammer, *Ber.*, 83, 1950, p. 367 et 84, 1951, p. 671.

(3) A. C. Cope et S. W. Fenton, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 1673.

(4) E. D. Bergmann et coll., *Bull. Soc. Chim.*, 1951, p. 684.

fage avec SeO_2 sans solvant au-dessus de 200° la transforme en un mélange de dibenzotropone, IV, et de tricétone, II, et, en ajustant la température, il est possible d'orienter la réaction vers la formation prépondérante de l'une ou de l'autre de ces cétones qu'on sépare alors facilement à l'état pur par cristallisation. En opérant à 210° on recueille ainsi de la dibenzotropone (Rdt : 50 à 60 %) et à 230° de la tricétone (Rdt : 40 %). Au-dessus de 230°, la formation d'anthraquinone en quantité importante rend la réaction inutilisable.



L'application de la méthode de Wolff-Kishner à la tricétone, II, permet de réduire d'une manière sélective l'un des carbonyles contigus et conduit ainsi avec des rendements élevés à la dibenzo-1.2,-4.5 subéranedione-3.6, VI, $C_{15}H_{10}O_2$. En effet, l'hydrate d'hydrazine réagit facilement à froid sur la tricétone II, en donnant une monohydrazone, V, $C_{15}H_{10}O_2N_2$, F_{inst} 158-160° (décomp.) (Rdt : 92 %), qui, mise en présence de soude alcoolique libère de l'azote dès la température ordinaire tandis que la dicétone formée reste en solution sous forme du sel alcalin de la forme énolique, VIII, coloré en rouge. En opérant à chaud, la décomposition de l'hydrazone est instantanée, le rendement atteint 70 %. (Il se forme en outre, en faible quantité, un produit insoluble dans les alcalis aqueux, F_{inst} 350°, dont l'étude a été provisoirement laissée de côté).

L'acidification de la solution alcaline rouge de dicétone précipite des aiguilles jaunes, peu solubles dans le benzène et qui se transforment par chauffage; elles présentent sur bloc une fusion peu nette instantanée vers 175°. Par sublimation, elles donnent des cristaux incolores, très solubles dans le benzène, F_{inst} 118°. Sans aucun doute, les aiguilles jaunes correspondent à la forme énolique ou dibenzo γ hydroxytropone, VIII, et les cristaux incolores à la forme dicétonique, VI. Nous l'avons d'ailleurs vérifié par titrage au brôme, les aiguilles jaunes fixant instantanément la quantité moléculaire de Br_2, les cristaux incolores pas du tout. Les deux formes tautomères sont pré-

sentes en solution ; dans l'alcool, nous avons trouvé 35 % environ d'énol à l'équilibre.

Plusieurs dérivés de ces deux formes ont été préparés :

Éther méthylique, $C_{16}H_{12}O_2$, F_{inst} 96-97°.
Benzoate, $C_{22}H_{14}O_3$, F_{inst} 142°.
Dinitro-2.4 phénylhydrazone, $C_{21}H_{14}O_5N_4$, F_{inst} 270-271°.
Dibenzo-1.2,-4.5 bromo-7 subéranedione-3.6, $C_{15}H_9O_2Br$, F_{inst} 168°.

Nous n'avons pas manqué d'étudier à titre de comparaison le comportement de la dibenzo-1.2,-4.5 phényl-7 subéranedione-3.6, VII, $C_{21}H_{14}O_2$, que Cook [5] a fortuitement obtenue par réarrangement du dibromure de benzylidène anthrone. D'une manière analogue, on précipite une forme énolique, IX, jaune, F_{inst} peu nette vers 158°, qui se transforme par chauffage en la forme dicétonique, VII, précédemment décrite [5]. Les deux formes s'équilibrent également en solution. Des dérivés en ont déjà été préparés par Cook.

Il est à remarquer que ni VIII, ni IX ne donnent avec $FeCl_3$ la coloration verte caractéristique des tropolones [6] (avec VIII on a un précipité jaune brun, avec IX pas de coloration).

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur quelques diamines tertiaires et composés d'ammonium quaternaires diacétyléniques.* Note (*) de M. **Jean-Pierre Guermont** [1], présentée par M. Jacques Tréfouël.

Poursuivant l'étude sur les diamines acétyléniques, l'auteur a préparé les bases tertiaires de formule générale
$(R)_2NCH_2C{\equiv}C(CH_2)_nC{\equiv}CCH_2N(R)_2$; $R{=}CH_3$ ou C_2H_5; $n = 3$ ou 4
et leurs dérivés d'ammonium quaternaires, ainsi que les sels analogues où un groupement $—CH_2—$ de la chaîne est remplacé par un atome —O—.

Depuis plusieurs années, Marszak et ses collaborateurs étudient l'influence de la substitution d'une triple liaison à une liaison simple sur les variations des propriétés chimiques et pharmacologiques des composés aminés [2]. Il a été constaté qu'une telle substitution réalisée dans des sels apparentés à l'acétylcholine, augmente de façon considérable, leurs propriétés parasympathico-

---

(5) *J. Chem. Soc. London*, 1926, p. 2160 et 1928, p. 58; *voir* aussi G. L. Buchanan, *Chemistry and Industry*, 1952, p. 855.

(6) J. W. Cook et J. D. Loudon, *Quarterly Reviews*, 5, 1951, p. 119.

(*) Séance du 28 octobre 1953.

(1) Document retiré du pli cacheté n° 13 091, déposé le 4 mai 1953, ouvert à la demande de l'auteur le 28 octobre 1953.

(2) Marszak, Jacob, Epsztein et Olomucki, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 246 et publications précédentes.

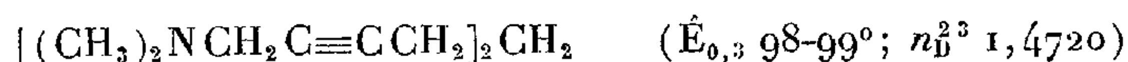
mimétiques, surtout lorsque la fonction acétylénique se trouve en α vis-à-vis des carbones portant la fonction ammonium.

On connaît peu les diamines acétyléniques ; pour notre part, nous en avons récemment décrit (3) quelques-unes à fonction éther. Pourtant, on sait que les composés diaminés présentent un grand intérêt pharmacologique ; les sels contenant deux fonctions ammonium quaternaires ont fait l'objet de nombreuses études en ce qui concerne leur activité curarimimétique.

Dans cette Note, nous décrivons d'abord la préparation de quelques diamines tertiaires et composés d'ammonium quaternaires dans lesquels les fonctions azotées se trouvent situées sur les carbones terminaux d'une chaîne diynique de 9 et 10 carbones, en α par rapport aux deux fonctions acétyléniques, et de formule générale :

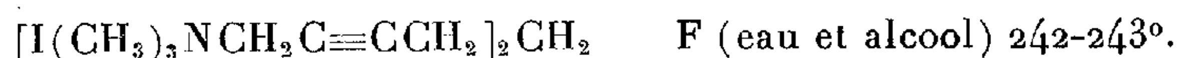

$$IR_3NCH_2C{\equiv}C(CH_2)_nC{\equiv}CCH_2NR_3I.$$

La première de ces bases, la *bis*-(diméthylamino-1.9) nonadiyne-2.7 :

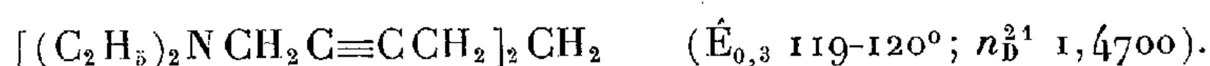

$$[(CH_3)_2NCH_2C{\equiv}CCH_2]_2CH_2 \qquad (\acute{E}_{0,3}\ 98\text{-}99^\circ;\ n_D^{23}\ 1,4720)$$

a été préparée par action du formol et de la diméthylamine en solution dioxanique et en présence d'acétate de cuivre à une température de 80-90° sur l'heptadiyne-1.6, ce dernier étant obtenu par action de l'acétylure de sodium sur le dibromo-1.3 propane dans l'ammoniac liquide, selon une méthode déjà décrite (4).

Dérivé diiodométhylé :


$$[I(CH_3)_3NCH_2C{\equiv}CCH_2]_2CH_2 \qquad F\ (\text{eau et alcool})\ 242\text{-}243^\circ.$$

En employant la diéthylamine à la place de diméthylamine on a abouti au *bis*-(diéthylamino-1.9) nonadiyne-2.7 :

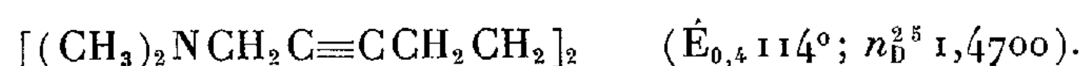

$$[(C_2H_5)_2NCH_2C{\equiv}CCH_2]_2CH_2 \qquad (\acute{E}_{0,3}\ 119\text{-}120^\circ;\ n_D^{21}\ 1,4700).$$

Dérivé diiodoéthyle :

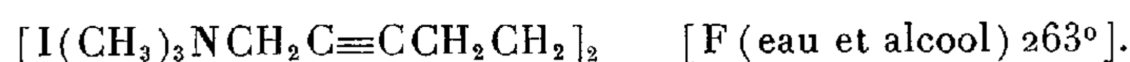

$$[I(C_2H_5)_3NCH_2C{\equiv}CCH_2]_2CH_2 \qquad [F\ (\text{eau + alcool})\ 147^\circ].$$

De façon analogue, en partant de l'octadiyne-1.7 préparé à partir du dibromo-1.4 butane, nous avons synthétisé les composés suivants :

Bis-(diméthylamino-1.10) décadiyne-2.8 :


$$[(CH_3)_2NCH_2C{\equiv}CCH_2CH_2]_2 \qquad (\acute{E}_{0,4}\ 114^\circ;\ n_D^{25}\ 1,4700).$$

Dérivé diiodométhylé :

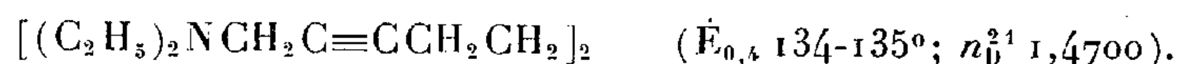

$$[I(CH_3)_3NCH_2C{\equiv}CCH_2CH_2]_2 \qquad [F\ (\text{eau et alcool})\ 263^\circ].$$

---

(3) J.-P. Guermont et I. Marszak, *Comptes rendus*, **235**, 1952, p. 252.

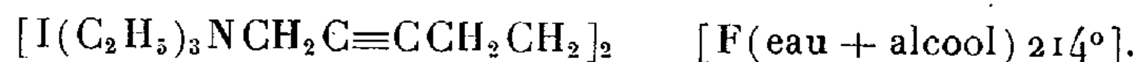
(4) Lespieau et Journaud, *Comptes rendus*, **188**, 1929, p. 1410.

Bis-(diéthylamino-1.10) décadiyne-2.8 :



$[(C_2H_5)_2NCH_2C{\equiv}CCH_2CH_2]_2$ ($É_{0,4}$ 134-135°; n_D^{21} 1,4700).

Dérivé diiodoéthylé :



$[I(C_2H_5)_3NCH_2C{\equiv}CCH_2CH_2]_2$ [F(eau + alcool) 214°].

Toutes ces bases diacétyléniques ont été obtenues avec des rendements de 70 à 75 %. Leur hydrogénation catalytique en présence de nickel Raney, à température et pression ordinaires, a fourni, après absorption de 4 mol d'hydrogène les diamines saturées attendues.

Afin de comparer les divers sels d'ammonium signalés dans ce travail, avec leurs isostères, dans lesquels un groupement $-CH_2-$ de la chaîne est remplacé par $-O-$, nous avons également préparé les composés d'ammonium quaternaires à partir des diaminoéthers diacétyléniques décrits par nous dans une Note précédente ([2]). Les constantes de ces sels ainsi que celles de leurs dérivés saturés sont consignées dans le tableau suivant :

$[I(CH_3)_3NCH_2C{\equiv}CCH_2]_2O$	[F (eau + alcool) 212-213°],
$[I(C_2H_5)_3NCH_2C{\equiv}CCH_2]_2O$	[F (alcool) 173-174°],
$I(CH_3)_3NCH_2C{\equiv}CCH_2$ \ O / $I(CH_3)_3NCH_2C{\equiv}C(CH_2)_2$	[F (alcool + eau) 249°],
$I(C_2H_5)_3NCH_2C{\equiv}CCH_2$ \ O / $I(C_2H_5)_3NCH_2C{\equiv}C(CH_2)_2$	[F (alcool) 193-194°],
$[I(CH_3)_3N(CH_2)_4]_2O$	[F (acétone + alcool + éther) 170°],
$[I(C_2H_5)_3N-(CH_2)_4]_2O$	[F (acétone + alcool + éther) 246-247°],
$I(CH_3)_3N(CH_2)_4$ \ O / $I(CH_3)_3N(CH_2)_5$	[F (acétone + alcool + éther) 178°],
$I(C_2H_5)_3N(CH_2)_4$ \ O / $I(C_2H_5)_3N(CH_2)_5$	[F (acétone + alcool + éther) 168°].

Les résultats des essais physiologiques seront publiés ultérieurement.

GÉOLOGIE. — *Sur la présence au Soudan français d'importants gisements de Vertébrés fossiles.* Note de MM. **René Lavocat** et **Henri Radier**, présentée par M. Charles Jacob.

Situés dans les falaises des auréoles sédimentaires du Sud et du Sud-Ouest de l'Adras des Iforas, ces gisements permettent une étude très complète de genres importants et apportent de sérieux arguments pour situer la position exacte de la coupure Crétacé-Eocène au Soudan.

L'Adrar des Iforas est ceinturé de l'Ouest au Sud-Est par des couches sédimentaires dont le pendage général rayonne vers l'Ouest, le Sud et le Sud-Est. Il s'agit d'une série marno-calcaire encadrée par deux autres gréso-argileuses, l'ensemble provoquant l'apparition d'une falaise marno-calcaire qui domine la vaste dépression du pourtour de l'Adrar des Iforas. De quelques dizaines de mètres de hauteur, et parfois largement échancrée par les vallées d'oueds drainant la dépression vers le Niger, cette falaise peut se suivre, sur quelque 500 km, du Tilemsi au Tamesna.

La coupe déjà relevée par V. Pérébaskine [1] dans la région de Tiguirirt et par A. Cornet [2] dans le Tilemsi, peut se schématiser ainsi :

La dépression et l'extrême base de la falaise correspondent aux grès et argiles du Continental Intercalaire. Ceux-ci sont recouverts par des bancs marno-calcaires, dont le sommet forme souvent un entablement et qui renferment une faune d'Invertébrés assez abondante : *Lybicoceras, Roudeirea, Echinotiara* et autres et, dans le banc supérieur, une profusion de *Cardita beaumonti* et d'*Alectryonia*; ces fossiles, notamment *Lybicoceras*, ont permis d'attribuer ces calcaires au Maëstrichtien.

La partie supérieure de la falaise comporte une série marno-calcaire se terminant par des calcaires blancs tendres qui passent généralement à un banc plus dur (siliceux ou silicifié ?) donnant de vastes plateaux aux formes d'érosion en lapiaz dites « terrecht ». L'ensemble renferme une faune variée et abondante de l'Yprésien. Entre cet Yprésien et le Maëstrichtien qui constituent les ressauts de la falaise, une rupture de pente correspond à une alternance de lits sableux et marneux d'âge mal défini; on pensait volontiers que le Danien y était représenté, au moins à la base.

Une première tournée effectuée par l'un de nous (H. R.) au début de 1952 lui avait permis de découvrir au long de la falaise, en de nombreux points, sur la rupture de pente, des restes fragmentaires de Vertébrés. La prospection méthodique de tous ces points, effectuée par R. Lavocat en fin 1952, au cours d'une mission de la Direction Fédérale des Mines et de la Géologie d'A.O.F., lui permit de découvrir, au pied des falaises d'In Farghas, à 35 km à l'Est de Samit et à 130 km au Nord-Est de Gao, un important gisement s'étendant sur plusieurs kilomètres de long. La visite de la butte de Cheit Keini, 10 km au Nord, entreprise en conséquence de cette première découverte, permit de retrouver là d'autres affleurements de grande étendue et de qualité. Enfin plus tard, au début de 1953, H. Radier trouva de nouveaux et beaux affleurements au Sud-Est d'In Farghas et dans la Tamaïa Zegerit.

La faune recueillie comporte des Poissons et des Reptiles : dents de

---

[1] *Bull. Ag. gén. Colonies*, 1952.

[2] *Trav. Inst. Rech. Sahar.*, 2, 1943, p. 177-197.

Ceratodus, nombreuses dentitions de Pycnodontes, un très grand nombre de plaques dentaires de *Myliobatis* et d'autres beaucoup plus rares d'un genre voisin de celui-ci. Les morceaux de carapace de Tortue sont fréquents. On récolte aussi, en grande abondance, des restes de la tête et de diverses régions du corps d'un Crocodilien longirostre appartenant au genre *Dyrosaurus* ou à un genre proche. Les crânes sont généralement fragmentaires; cependant l'un deux est complet, avec 70 cm de longueur environ. Plus de vingt arrière-crânes de toutes tailles et d'âges variés permettront une étude anatomique détaillée. Divers fragments, notamment une extrémité de rostre trouvée par R. Villemur au cours d'une brève visite à Cheit Keini indiquent que ce Crocodilien atteignait des dimensions gigantesques.

Le niveau fossilifère à Vertébrés dont il vient d'être question est directement superposé à la dalle maëstrichtienne à *Lybicoceras*, etc. C'est certainement le même que celui signalé en 1941 dans la région d'Asselar par Th. Monod ([3]), avec *Ceratodus* et Crocodilien.

Plusieurs des formes recueillies ne sont connues jusqu'à présent que dans le Tertiaire ([4]). Ce fait, joint à diverses observations de terrain relatives à la répartition des éléments de cette faune permet de conclure de façon probable que ces couches sont, non pas daniennes comme portaient à le croire les faunes de Mollusques, mais tertiaires, probablement paléocènes, plaçant ainsi d'une façon précise la coupure Crétacé-Tertiaire au Soudan français, au moins dans toute l'étendue de la falaise allant du Tilemsi au Tamesna ([5]).

GÉOPHYSIQUE. — *L'effet de l'équateur magnétique sur l'ionisation de la couche* Es. Note de M. **Karl Rawer**, présentée par M. Jean Cabannes.

Le maximum de l'ionisation sporadique sur l'équateur magnétique existe seulement pour les centres des « nuages d'ionisation » et non pour le plafond minimum. L'effet ne se produit que durant la journée.

Au cours d'une analyse détaillée d'observations ionosphériques relatives à la couche E sporadique (Es) nous avons examiné le comportement de différentes caractéristiques de cette couche. Nous indiquons ici quelques résultats que nous avons obtenus au sujet de la répartition de ces caractéristiques aux latitudes basses et moyennes.

([3]) *Rev. Géogr. Phys. Géol. Dyn.*, Fasc. 4, 1941, p, 461-479.

([4]) Communication orale de C. Arambourg, concernant *Myliobatis* et *Dyrosaurus*.

([5]) R. Furon *C. R. somm. Soc. Géol. Fr.*, 1949, p. 312.

Récemment S. Matsushita (1) a constaté que les valeurs de la « top frequency » fEs montrent un effet très marqué de la latitude magnétique avec un maximum sur l'équateur magnétique. Ce résultat a été déduit de mesures effectuées entre 9 et 15 h T. L. M.; le maximum est marqué pour les stations de Christmas Island, Leyte et surtout Huancayo (Pérou), cette dernière étant située sur l'équateur magnétique.

Au lieu de combiner les mesures de toutes les stations du monde, nous avons analysé seulement les mesures des stations d'Afrique et d'Europe; depuis la création des stations africaines de Dakar, Djibouti, Lwiro, Nairobi et Ibadan (la dernière sur l'équateur magnétique) on dispose sur le continent africain d'un réseau intéressant. Les trois premières stations sont équipées du même type de sondeur et les mêmes règles sont utilisées pour le dépouillement, leurs résultats sont donc incontestablement comparables entre eux. Nous évitons ainsi les critiques indiquées par Matsushita (2) à la suite d'une analyse que nous avions publiée antérieurement (3) et suivant laquelle les valeurs fEs obtenues avec différents sondeurs ne sont parfois guère comparables.

Nous avons d'abord considéré les médianes mensuelles de fEs pour toute la journée. L'effet annoncé par Matsushita se révèle déjà nettement dans les résultats des trois premières stations, le maximum relatif se situe à Djibouti. Si l'on introduit encore Ibadan, il y apparaît un maximum très élevé. Vers midi la médiane dépasse souvent 10 MHz, valeur jamais atteinte en médiane par une des autres stations. Le maximum est exclusivement un effet de jour, il apparaît au lever du soleil, il disparaît au coucher. Durant la nuit les valeurs observées à Ibadan sont très faibles et même inférieures aux observations de moyenne latitude. L'équateur magnétique ne semble donc être privilégié que pendant les heures d'ensoleillement. Ce résultat nous rappelle d'ailleurs le comportement de la couche F 2 dans la même région (4).

Au lieu des médianes mensuelles (dont la probabilité est 50 %) nous avons considéré pour un mois la valeur de fEs ayant une probabilité de 20 % seulement. Ces valeurs élevées montrent durant la journée un maximum encore plus accentué qui est centré sur Ibadan et qui apparaît déjà nettement dans les valeurs de Djibouti.

D'autre part nous avons examiné les valeurs de la fréquence d'occultation, fbEs correspondant à la première transparence de la couche Es

---

(1) *J. Geomag. Geoelect.*, 3, 1951, p. 44; *Rep. Ionosph. Res. Japan*, 6, 1952, p. 118-119.

(2) *Rep. Ionosph. Res. Japan*, 6, 1952, p. 123-124.

(3) *I. C. S. U. Mixed Commission on Ionosphere*, 1951, p. 114.

(4) R. Eyfrig, E. Harnischmacher et K. Rawer, *J. Geophys. Res.*, 55, 1950, p. 261.

apparaissant sur l'axe des fréquences. Cette caractéristique n'est pas indiquée par Ibadan. D'après les résultats des autres stations il n'y apparaît rien d'extraordinaire, l'effet de l'équateur s'il existe est extrêmement faible. La courbe des médianes dépasse très peu celle de la fréquence critique de la couche E normale. Il y a seulement une prolongation de la courbe journalière des fbEs au delà du coucher du soleil, l'allure générale étant ainsi légèrement dissymétrique. Notons encore que Ibadan ajoute le symbole « Y » à 80 % de ses valeurs très élevées de fEs, il en résulte que la trace de la réflexion n'est pas continue. On peut donc supposer que la fréquence d'occultation fbEs est assez faible aussi à Ibadan, malgré les valeurs élevées de fEs.

En conclusion nous pouvons constater qu'une augmentation très nette de l'ionisation de la couche Es existe sur l'équateur magnétique mais seulement pour des nuages d'ionisation apparaissant dans cette couche mince [3]. Par contre le plafond minimum d'ionisation (qui est caractérisé par fbEs) ne semble pas subir cette influence de l'équateur magnétique qui d'ailleurs ne s'exerce que pendant le jour. Ce résultat nous semble très intéressant pour la théorie de la couche Es et des effets magnétiques dans l'ionosphère. Il intéresse aussi les applications pratiques dans la prévision de la propagation des ondes décamétriques.

GÉOPHYSIQUE. — *Quelques résultats relatifs à la fréquence critique et au facteur de transmission de la couche ionosphérique* F 1. Note de M. **Emil Theissen**, présentée par M. Jean Cabannes.

1° Les fréquences critiques de la couche F 1 peuvent être représentées par la formule foF 1 $= k \cos^n z$. Des mesures de Fribourg on déduit $n = 0,22$.
2° Le facteur de transmission (M 3000) F 1, subit une variation journalière et saisonnière suivant la loi : $M_0 \cos^m z$ avec $m = 0,08$ ($\pm$ 0,02).

1° Les fréquences critiques de la couche F 1, foF 1, varient avec le temps et la latitude géographique. Cette variation peut être représentée approximativement par la formule [1]

(1) $$\text{foF 1} = k \cos^n z,$$

où z est l'angle zénithal du soleil, k est la fréquence critique pour $z = 0$. Les valeurs des paramètres k et n sont rapidement trouvées par un simple procédé graphique en échelles logarithmiques [2].

---

(1) D. H. Menzel et J. G. Wollbach, résumé *voir : Recueil des Travaux de l'Assemblée générale de* « *l'U. R. S. I.* » 8, IIe partie.

(2) E. Harnischmacher, *a. Deutsche Luftfahrtforschung, Z. W. B.*-U. M. 827, 1944; *b. Comptes rendus*, 230, 1950, p. 1301.

Nous avons appliqué ce procédé aux mesures effectuées à la station de Fribourg (48,1° N; 7,8° E) de 1946 à 1952. Pour les mois de mars à septembre nous avons pu déterminer une valeur moyenne de $n = 0,22$; les valeurs extrêmes sont $n = 0,14$ (septembre 1946) et $n = 0,29$ (août 1948). On n'a pu déceler aucune variation de n saisonnière ou undécennale ([1]). Par contre la valeur de k varie nettement avec les moyennes glissantes des taches solaires $\bar{R}$. En première approximation nous trouvons la relation linéaire

$$k(\mathrm{MHz}) = 4,30 + 0,012\,\bar{R}. \qquad (2)$$

A peu près 50 % des valeurs observées peuvent être représentées par (2) avec une exactitude de $\pm 0,10$; les valeurs les plus aberrantes apparaissent surtout au printemps et en automne où, dans nos régions, la couche F 1 n'est guère séparée de la couche F 2.

2° Pour réaliser une liaison radio-électrique par l'intermédiaire de l'ionosphère entre deux points distants ce n'est pas seulement la fréquence critique d'une couche qui est décisive, mais la fréquence maximum utilisable en direction oblique : (MUF). Celle-ci est tirée des enregistrements (ionogrammes) par application des « courbes de transmission » pour certaines distances fixes, par exemple 3 000 km. A Fribourg nous avons étudié la caractéristique, F 1-3000-MUF, pour une série d'enregistrements. La relation indiquée ci-dessus [équation (1)] a été vérifiée pour les médianes mensuelles. Il existe une relation quasi-linéaire entre (log MUF) et (log cos z). Mais la pente des droites correspondantes est plus forte que pour foF 1.

Or le rapport de la MUF et de la fréquence critique, à savoir

$$(\mathrm{M}\,3000)\,\mathrm{F}\,1 = \frac{\mathrm{F}\,1\text{-}3000\text{-}\mathrm{MUF}}{\mathrm{foF}\,1} \qquad (3)$$

est par définition le « facteur de transmission ». Ce facteur M est essentiellement fonction de la hauteur et de l'épaisseur de la couche, il est indépendant de la valeur de la concentration électronique. L'analyse des médianes mensuelles révèle une variation journalière et saisonnière :

a. Vers *midi* les facteurs M ont un maximum;

b. A la même heure pour différents mois on trouve en général des facteurs plus élevés en *été* qu'au printemps ou en automne.

L'ensemble de ces résultats provisoires nous ont conduit à supposer pour le facteur de transmission également une variation avec l'angle zénithal selon :

$$(\mathrm{M}\,3000)\,\mathrm{F}\,1 = \mathrm{M}_0 \cos^m z. \qquad (4)$$

Nous avons comparé les résultats obtenus avec ceux de la station de Washington qui publie depuis longtemps cette caractéristique ([3]). Pour les

---

([3]) *C. R. P. L.-F., Ionospheric Data.*

mois d'été (mars à septembre) des années 1949 à 1952 nous obtenons ainsi une valeur de m de $0,08 \pm 0,02$. Les deux lois trouvées en a et b sont ainsi confirmées; en outre il y a deux autres variations avec le temps :

c. Pendant le minimum du cycle solaire les facteurs M_0 sont en général plus élevés qu'au maximum; ceci signifie que la hauteur de la couche F 1 augmente avec l'activité solaire;

d. Pour deux tiers des cas, le facteur de transmission est légèrement plus élevé avant midi qu'à l'heure correspondante de l'après-midi, la différence est environ 0,1.

Par comparaison des moyennes glissantes de M_0 avec les mêmes moyennes des taches solaires, $\overline{R}$, nous avons obtenu une relation entre M_0 et l'activité solaire qui — en première approximation — peut être représentée par deux droites :

$$(5) \qquad M_0 = \begin{cases} 3,98 - \dfrac{\overline{R}}{300} & \text{pour } \overline{R} \leqq 108, \\ 3,62, \text{ constant} & \text{pour } \overline{R} \geqq 108. \end{cases}$$

A priori ces valeurs numériques ne sont valables que pour Washington et la partie décroissante du cycle solaire actuel. Mais nous pouvons les tester par le procédé suivant : nous avons calculé pour chaque heure des mois en question les valeurs de (M 3000)F 1 en utilisant les équations (4) et (5); les résultats ont été comparés avec les valeurs médianes mensuelles observées (environ 300 valeurs). Cette comparaison est très satisfaisante. A peu près 50 % des points présentent un écart inférieur à 0,05 et 90 % des cas sont compris dans un intervalle de $\pm 0,15$. La dispersion standard est 0,10.

Les deux analyses décrites permettent de tirer cette conclusion que la F 1 — 3000 — MUF varie approximativement suivant $\cos^{(m+n)} z$ avec $(m+n) \geqq 0,25$, résultat intéressant pour les applications pratiques.

GÉNÉTIQUE. — *Sur la longévité des souches de* Podospora anserina. Note de M. **Georges Rizet**, présentée par M. Roger Heim.

Chaque souche de *Podospora* présente une distribution caractéristique de longévité. Cette distribution dépend du milieu extérieur et du génotype; elle dépend également de la taille des semis utilisés dans les repiquages.

Nous savons [1] que les souches de *Podospora anserina*, entretenues constamment en multiplication végétative s'arrêtent de croître au bout d'un certain temps et que, à ce moment, les extrémités des filaments meurent; nous avons indiqué (*loc. cit.*) que ces phénomènes se produisent,

(1) *Comptes rendus*, **237**, 1953, p. 838.

selon les souches, au bout de temps très variables. Ceci implique-t-il que chaque souche est caractérisée par une longévité définie ?

Sur un milieu solide, la germination d'une ascospore fournit un disque mycélien sur lequel on peut prélever de nombreux semis, servant de point de départ à autant de lignées, que nous appellerons jumelles et qui peuvent être repiquées séparément. Nous n'avons utilisé le plus souvent que quatre lignées jumelles par souche ce qui nous a permis d'étudier la longévité de souches nombreuses et de faire ainsi l'analyse, au point de vue longévité, de la descendance de certains croisements. Les observations faites de cette manière conduisent à deux résultats qui semblent discordants : elles montrent qu'il existe des souches à longévités très différentes, mais elles montrent également que, pour une souche donnée, la longévité n'est pas la même pour les divers jumeaux, les écarts étant d'autant plus grands qu'il s'agit de souches à plus grande longévité.

Pour préciser ces résultats, nous avons donc repris l'étude de quelques souches en utilisant pour chacune d'elles un très grand nombre de lignées jumelles (jusqu'à 500). La courbe représentée sur la figure 1 traduit les

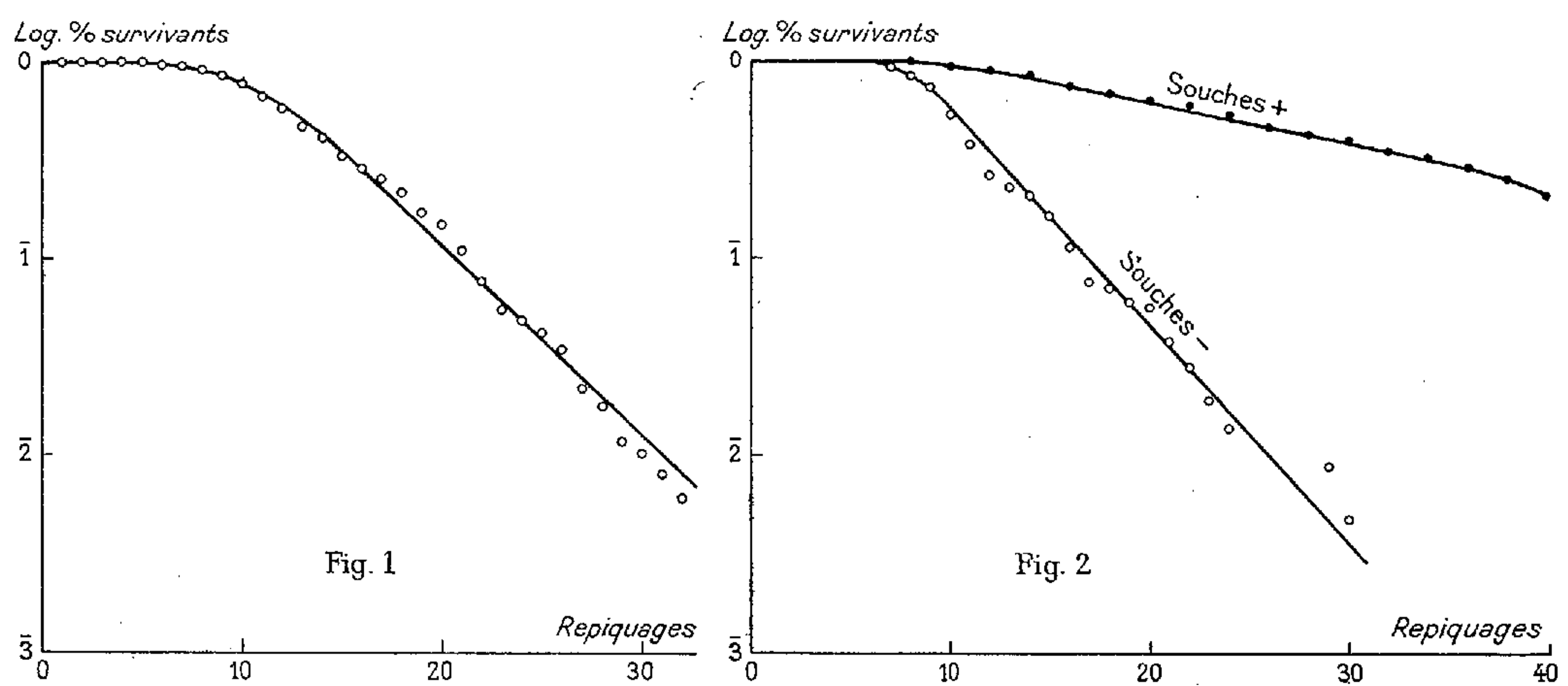


Fig. 1

Fig. 2

résultats fournis par la souche 1489 cultivée sur moût de maïs à 25° et repiquée tous les quatre jours. On a porté en abscisses le temps de croissance (nombre de repiquages) et en ordonnées le logarithme du nombre des survivants. La longévité moyenne de ces lignées était de 61 jours, mais la mort s'est échelonnée selon les lignées entre le 29e et le 137e jour de croissance. Toutefois les morts étaient très inégalement répartis à l'intérieur de ces limites, puisque les 3/5 de ces jumeaux sont morts entre le 41e et le 69e jour.

La même forme générale de courbe s'observe pour toutes les souches étudiées : on obtient d'abord un palier, puis, après une légère incurvation,

une droite. Pour les souches dont la longévité moyenne est plus grande que celle de la souche 1489, la mort commence plus tard et s'échelonne sur une période encore plus importante : le palier est plus long et la pente de la droite plus faible. C'est l'inverse pour les souches à longévité plus courte. La contradiction relevée plus haut n'est donc en réalité qu'apparente : chaque souche peut être effectivement caractérisée par sa longévité, mais celle-ci correspond, non à une durée précise, mais à une distribution, dans une certaine mesure aléatoire et traduisible par une courbe.

Pour une souche donnée, les résultats obtenus n'ont de valeur que dans des conditions définies; si l'on utilise un milieu ou une température qui augmentent la vitesse de croissance, la longévité moyenne diminue et la pente de la droite augmente. Par ailleurs, si au lieu d'utiliser des semis de taille habituelle (3 à 4 mm), on utilise des semis très petits (moins de 1 mm), la mort s'échelonne sur une période beaucoup plus courte. Ainsi, des 480 jumeaux constituant la souche 157, 240 repiqués en utilisant de petits semis sont morts entre le 27ᵉ et le 42ᵉ jour; les 240 autres, repiqués en utilisant des semis normaux ont commencé à mourir approximativement en même temps que les précédents (le 30ᵉ jour), mais n'étaient pas encore tous morts après 76 jours de croissance.

Nous avons cherché également à préciser les facteurs qui déterminent les différences de longévité entre les diverses souches étudiées. Le génotype, et en particulier le signe (ou un gène étroitement lié à celui-ci) joue un rôle décisif. Ainsi dans la descendance de croisements entre une souche — à faible longévité et une souche + à longévité plus grande, nous avons observé que, parmi les souches filles, les souches + avaient une longévité plus grande que les souches — (105 jours en moyenne pour les souches + et 42 jours pour les souches —). En considérant ensemble toutes les souches + d'une part et toutes les souches — d'autre part, nous avons obtenu les courbes de mortalité (*fig.* 2) semblables à celles fournies par les divers jumeaux d'une même souche; les souches + et — constituent donc deux catégories homogènes.

D'autres expériences conduites de la même manière ont montré l'influence du couple I*i*. Le croisement entre une souche I + à grande longévité et *i* — à faible longévité a fourni des souches dont la longévité moyenne était de 36 jours pour les souches *i* —, 64 jours pour les souches *i* +, > 96 jours pour les souches I — et enfin > 124 jours pour les souches I +.

En résumé, la longévité des souches de *Podospora anserina* dépend du milieu extérieur et du génotype, et l'on peut ainsi généraliser à la totalité des génotypes étudiés de cette espèce les résultats que Sheng [2] a obtenu pour certaines souches de *Neurospora*. La longévité dépend également de

---

[2] *Genetics*, 36, 1951, p. 199-212.

la taille des semis utilisés dans les repiquages, les petits semis entraînant une faible longévité. Enfin, même si tous les facteurs envisagés demeurent constants, elle est dans une certaine mesure aléatoire, sa distribution pouvant être traduite par une courbe.

D'autres faits seront encore rapportés qui aideront peut-être à l'essai d'interprétation de ces résultats.

PHYSIOLOGIE. — *Étude de l'action narcobiotique sur les germes microbiens.* Note de MM. **Philippe Decourt**, **Robert Gastal** et **Robert Grenat**, présentée par M. Jacques Trefouël.

L'action narcobiotique est sensiblement du même ordre de grandeur chez les bactéries que chez les autres êtres vivants. Elle est très faible, par contre, sur les spores (qui sont à l'état de « vie latente »), plus forte quand la division bactérienne est plus active. Une action plus faible sur quelques germes particuliers paraît en rapport avec une particularité diastasique.

Nous avons mesuré l'action de plusieurs narcobiotiques sur divers germes microbiens [1]. Les essais ont été effectués généralement dans des tubes d'eau peptonée additionnée de concentrations variées des produits (ceux-ci pouvant produire un précipité important dans le bouillon), et ensemencés avec des germes en culture de 24 h. L'action a été mesurée d'après les concentrations minima capables d'inhiber complètement le développement bactérien (action bactériostatique) ou d'en retarder l'apparition pendant 24 ou 48 h. Avec la chlorpromazine (narcobiotique le plus actif) cette action a été obtenue aux concentrations suivantes pour quelques germes aérobies et anaérobies : *B. subtilis :* 1/30 000e; *Entérocoque :* 1/30 000e, *Streptocoque :* 1/33 000e; *Staphylocoque :* 1/25 000e; *Vibrion septique :* 1/32 000e; un anaérobie isolé de fumier de lapin : 1/32 000e.

Le contenu des tubes restés apparemment stériles au bout de 48 h a été ensemencé dans des tubes de bouillon sans narcobiotique pour voir la limite de l'action irréversible (bactéricide). Celle-ci a été trouvée à la concentration de 1/15 000e pour les germes aérobies précédents. Par contre, pour les anaérobies, elle s'est montrée très faible ou même inférieure à la concentration la plus forte que nous ayons pu utiliser : 1/2 000e pour le vibrion septique, moins de 1/1000e pour le second germe anaérobie. Il nous a été d'ailleurs difficile de la fixer avec précision, la chlorpromazine commençant à former un précipité en eau peptonée à partir de la concentration de 1/4 000e. Cette inactivité relative après repiquage s'explique par la présence de formes sporulées. Avec G. Anguera nous avons constaté le même fait chez les champignons : alors que l'action de la chlorpromazine

(1) *Comptes rendus,* 236, 1953, p. 1195; 236, 1953, p. 1445; 236, 1953, p. 2268.

sur *Sterygmatocystis nigra* apparaît aux concentrations voisines de 1/25 000e, les spores résistent à des concentrations très élevées. On ne peut s'en étonner car les spores sont à l'état de « vie latente » suivant l'expression de Claude Bernard, tandis que l'action narcobiotique s'exerce vis-à-vis des organismes à l'état de vie active. Ceci confirme bien que l'action narcobiotique porte essentiellement, sinon exclusivement, sur l'activité vitale proprement dite.

En dehors de cette particularité, on constate que l'action narcobiotique est sensiblement analogue sur ces différents germes, et sensiblement du même ordre de grandeur que pour des organismes vivants très différents (on a vu précédemment que l'action irréversible est comprise entre les concentrations de 1/20 000 à 1/40 000e pour un infusoire comme *Tetrahymena piriformis*, les graines d'une plante supérieure comme *Lepidium sativum* ou un champignon comme *Sterygmatocystis nigra*). Cette uniformité relative de l'intensité de l'action narcobiotique peut être facilement mise en évidence en utilisant un autre procédé. On ensemence une série de boîtes de Pétri avec des aérosols de germes microbiens et de champignons microscopiques, et l'on place un comprimé de chlorpromazine au centre de chaque boîte : la culture pousse en laissant une zone d'inhibition dont le diamètre est sensiblement le même pour les divers germes microbiens et les champignons.

Certaines différences expérimentales peuvent modifier légèrement l'intensité de l'action narcobiotique : mesurant l'activité de la chlorpromazine sur quatre couches de staphylocoques en utilisant pour chacune d'entre elles des cultures de 6, 24 et 48 h, nous avons constaté que :

1° d'une façon générale l'action narcobiotique est légèrement plus faible si elle porte sur une culture plus ancienne (pour une souche, par exemple, l'action réversible est apparue à 1/30 000e pour la culture de 6 h, 1/25 000e pour la culture de 24 h, 1/20 000e pour la culture de 48 h), ce qui s'explique probablement par le fait que l'action narcobiotique est *a priori* d'autant plus forte qu'elle porte sur un organisme dont le métabolisme est plus élevé;

2° cette action réversible n'est pas la même pour les diverses souches (variant, pour la culture de 6 h, de 1/30 000e à 1/15 000e)·

3° l'action irréversible n'a été obtenue sur ces quatre souches qu'à la concentration de 1/5 000e (relativement basse puisqu'on l'obtient souvent à la concentration de 1/15 000e avec d'autres germes).

Le bacille de Bordet s'est montré un peu plus sensible que les précédents à l'action narcobiotique : sur deux souches en phase IV l'action réversible s'est manifestée à partir de la concentration de 1/50 000e et l'action irréversible à la concentration de 1/25 000e.

Nous devons classer à part trois espèces qui se sont au contraire montrées

nettement moins sensibles à l'action narcobiotique, le *Colibacille*, le *Typhi murium et l'Aerobacter aerogenes :* le début de l'action inhibitrice n'a été constaté qu'à partir de 1/5 000ᵉ pour le premier, et de 1/2 000ᵉ pour les deux derniers. Ces concentrations sont les plus fortes que nous ayons dû utiliser pour obtenir une action narcobiotique réversible sur des organismes vivants. Sans qu'il nous soit possible de préciser encore la raison de cette particularité, nous croyons utile d'indiquer une hypothèse qui pourra peut-être l'expliquer quand sera mieux connu le mécanisme intime de l'action narcobiotique. Une Note antérieure a indiqué les raisons pour lesquelles nous pensons que l'universalité de l'action narcobiotique correspond probablement à une inhibition (réversible, puis irréversible) de certaines diastases dont le rôle est essentiel à l'activité vitale de tous les organismes vivants ([2]). Cette activité porterait en particulier sur les apodiastases des déshydrogénases. Or, tandis que ces dernières existent d'une façon à peu près constante dans les organismes vivants les plus divers, les hydrogènes-lyases sont peu répandues et on ne les a signalé que dans quelques groupes de bactéries, en particulier chez les colibacilles. Cette particularité diastasique explique peut-être la résistance relative des germes de ce groupe à l'action narcobiotique.

HISTOPHYSIOLOGIE. — *Sur l'existence, chez quelques Crustacés Malacostracés, d'un organe comparable à la glande de la mue des Insectes.* Note de M. **Manfred Gabe**, présentée par M. Louis Fage.

Mise en évidence, chez 58 espèces de Crustacés Malacostracés, d'un organe doté des mêmes caractères histologiques que la glande de la mue des Insectes; ses modifications de structure au cours du cycle d'intermue autorisent l'hypothèse de son intervention dans le déterminisme des mues.

Des recherches histophysiologiques sur les glandes endocrines céphaliques des Isopodes ([1]), ([2]) m'ont fourni l'occasion de trouver, dans le métamère antennaire de ces Péracarides, un organe doté de tous les caractères histologiques de la glande ventrale des Insectes Hétérométaboles. L'absence de données bibliographiques sur cette formation et les particularités histologiques mentionnées ci-dessus devaient inciter à rechercher l'organe en question chez d'autres Crustacés et à étudier ses modifications éventuelles au cours du cycle d'intermue.

La recherche de cet organe, que je propose de désigner sous le nom d'organe Y, s'est montrée positive chez les Crustacés suivants :

([2]) Ph. Decourt, *Soc. Sciences Natur. du Maroc*, 5 mai 1953.

([1]) M. Gabe, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 900.

([2]) M. Gabe, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 973.

Décapodes : *Crangon vulgaris* Fabr., *Athanas nitescens* Leach, *Caridina desmaresti* Milne-Edw., *Gnathophyllum elegans* Latr., *Leander serratus* Penn., *Leander adspersus* Rathke, *Cambarus affinis* Say, *Upogebia littoralis* Risso, *Paguristes oculatus* Fabr., *Clibanarius misanthropus* Risso, *Diogenes pugilator* Roux, *Eupagurus cuanensis* Thomps., *Eupagurus bernhardus* L., *Eupagurus prideauxi* Leach, *Galathea squammifera* Leach, *Galathea strigosa* L., *Porcellana longicornis* Penn., *P. platycheles* Penn., *Ilia nucleus* L., *Carcinus mænas* L., *Pachygrapsus marmoratus* Fabr., *Eriocheir sinensis* Milne-Edw., *Pisa tetraodon* Penn., *Achæus Cranchii* Leach, *Macropodia rostrata* L.

Stomatopodes : *Squilla mantis* L.

Amphipodes : *Gammarus pulex* (L.), *Gammarus marinus* Leach, *Gammarus locusta* (L.), *Echinogammarus Berilloni* (Catta), *Carinogammarus Rœseli* (Gervais), *Talitrus saltator* (Mtg.), *Orchestia gammarella* (Pallas), *O. mediterranea* (Costa).

Isopodes : *Idotea baltica* Pallas, *I. metallica* Bon., *I. viridis* Stebb., *Anilocra physodes* L., *Sphæroma serratum* Fabr., *Dynamene bidentata* Dana, *Asellus aquaticus* L. *Helleria brevicornis* Ebn., *Ligia oceanica* L., *L. italica* Fabr., *Oniscus asellus* L., *Porcellio scaber* Latr., *P. lævis* Latr., *P. rathkei* Brdt., *Metoponorthus pruinosus* Brdt., *Armadillo officinalis* Desm., *Armadillidium sordidum* Dollf., *A. esterelanum* Dollf., *A. maculatum* Brdt.

Cumacés : *Cumopsis longipes* (Dohrn),

Mysidacés : *Praunus flexuosus* Mtg., *Paramysis* sp., *Siriella* sp.

Leptostracés : *Nebalia Geoffroyi* Leach.

Localisé dans le métamère antennaire chez les Crustacés à rein maxillaire, dans le deuxième métamère maxillaire chez ceux dont le rein est antennaire, l'organe Y est accolé à l'hypoderme par une base d'implantation plus ou moins large; sa forme peut être conique (Brachyoures), lenticulaire (Natantia), foliacée (Isopodes et Amphipodes). L'innervation est assurée par le ganglion sous-œsophagien.

L'organe est formé de cellules égales entre elles; il ne possède pas de canal excréteur et n'est doté d'une vascularisation spéciale que chez les Brachyoures, où sa taille relative est très grande. Les cellules, dont la taille moyenne oscille autour de 10 μ, possèdent des noyaux ronds, à chromatine dense et à nucléoles petits, mais nets. Le cytoplasme contient des chondriocontes assez courts et des mitochondries; dépourvu de glycogène et de lipides osmiophiles, il contient une grande quantité de ribonucléines pyroninophiles et est doté d'une activité phosphatasique alcaline d'intensité moyenne.

L'aspect général de l'organe Y rappelle de façon saisissante celui de la glande ventrale des Insectes Hétérométaboles, en particulier des Odonates et des Plécoptères ([3]), ([4]) ; la ressemblance avec la glande ventrale des Thysanoures ([5]) et avec la glande de la mue de *Tenebrio mo-*

([3]) L. Arvy et M. Gabe, *Ann. Sci. nat. Zool.*, (II), 14, 1952, p. 346.

([4]) L. Arvy et M. Gabe, *Arch. Zool. exp. gén.* (sous presse).

([5]) M. Gabe, *Bull. Soc. zool. France*, 78, 1953, p. 177.

litor L. (⁶) est également très grande. Les particularités cytologiques et histochimiques autorisent aussi la comparaison avec la glande de la mue (glande prothoracique, cellules péritrachéennes, parties latérales de l'anneau de Weismann) des Holométaboles, dont la morphologie générale est, évidemment, assez différente.

A ces données statiques, qui permettraient de poser la question d'un rôle éventuel de l'organe Y dans le déroulement des mues, s'ajoutent des notions tirées de l'évolution au cours du cycle d'intermue. En effet, l'organe Y montre, au stade D du cycle (⁷), et plus particulièrement durant l'étape D_1, une « vacuolisation » discrète des cytoplasmes et, surtout, un polymorphisme nucléaire comparable à celui de la glande prothoracique des Holométaboles et de la glande ventrale des Amétaboles. La persistance de l'organe Y, qui s'oppose à la disparition de la glande de mue chez l'imago des Insectes Ptérygotes, pourrait être en rapport avec la persistance des mues chez les Crustacés malacostracés parvenus à maturité sexuelle; il en est de même chez les Thysanoures (⁵).

Dans l'ensemble, les données histophysiologiques autorisent donc l'hypothèse d'une intervention de l'organe Y dans la régulation des mues chez les Crustacés malacostracés.

ENDOCRINOLOGIE. — *Les effets hypoglycémiants de l'intermédine chez le Lapin.* Note de MM. **Remy Collin** et **Marcel Verain**, présentée par M. Robert Courrier.

L'intermédine injectée au Lapin par voie intraveineuse, sous-cutanée ou intramusculaire provoque une hypoglycémie remarquable qui ressemble à l'hypoglycémie insulinique.

On connaît encore insuffisamment les propriétés de l'intermédine en dehors de son action sur les mélanophores et l'épithélium pigmentaire de la rétine. On sait cependant que cette hormone est antagoniste de l'adrénaline en ce qui concerne les changements de couleur physiologiques de la peau et la position d'obscuration ou de lumière du pigment rétinien chez les Batraciens.

D'autre part, Jores (¹) a signalé que l'injection intracérébrale d'hormone pigmentaire provoque, chez le Lapin, une augmentation de la glycémie.

En partant de la notion d'un antagonisme intermédine-adrénaline et du fait connu depuis longtemps que l'adrénaline possède une activité

(⁶) L. Arvy et M. Gabe, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 844.
(⁷) P. Drach, *Thèse Doctorat Sciences*, Paris, 1939.

(¹) *Klinische Endocrinologie*, Berlin, Springer, 1949.

hyperglycémiante, Mlle S. Besson a été amenée en 1944 [2] à doser le glucose sanguin de Grenouilles noircies par injection d'intermédine Merck dans le sac lymphatique dorsal, et montré que cette hormone, à la dose de 2,5 unités par animal, diminuait la glycémie d'un tiers environ en 15 à 20 mn.

Dans une autre perspective de recherches, l'hypothèse de travail émise par l'un de nous [3], d'un antagonisme entre l'intermédine et la neurosécrétion d'origine hypothalamique, compte tenu que le métabolisme des glucides est actuellement interprété par des facteurs hyperglycémiants (préhypophysaire, posthypophysaire, cortico-surrénalien, médullo-surrénalien et thyroïdien) et un seul facteur hypoglycémiant, l'insuline, nous avons été conduits à étudier l'influence de l'intermédine chez le Lapin.

Chez des animaux à jeun depuis 24 h, non anesthésiés, et restés à jeun pendant toute la durée des expériences, le sang a été prélevé dans la veine marginale de l'oreille avant et après injection de quantités variées d'intermédine Choay, dosée en unités-Vairon. L'introduction de l'hormone a été réalisée par voie intra-veineuse, par voie sous-cutanée et par voie intramusculaire. Les dosages de glucose sanguin ont été effectués par la micro-méthode de Bang.

Dans nos expériences qui n'ont pas entraîné de troubles extérieurs chez les animaux, l'intermédine a provoqué une chute importante de la glycémie, suivie d'un retour au taux initial qui a été dépassé deux fois.

Nos premiers résultats sont consignés dans le tableau ci-dessous où ne figurent pas les chiffres détaillés concernant les deux parties descendante et ascendante de la courbe de niveau du sucre sanguin, mais seulement les flèches d'hypoglycémie.

Animal éveillé.	Poids (g).	Voie d'introduction.	Nombre d'unités V par kilogramme.	Flèche hypoglyc. (g ‰).	Temps (mn).	Nombre de dosages.	Observation.
Lapin n° 1...	2840	intraveineuse	105	0,31	90	4	(*)
» n° 2...	3000	»	50	0,20	30	6	
» n° 3...	3150	sous-cutanée	100	0,49	105	6	
» n° 4...	3500	intramusculaire	50	0,27	60	6	

(*) L'expérience n° 1 n'a pas été poussée au delà de 90 mn.

La flèche d'hypoglycémie, c'est-à-dire la différence entre la glycémie initiale et la glycémie minima a été obtenue dans des temps variables suivant la voie d'introduction de l'intermédine et les quantités d'hormones utilisées. Mais il est remarquable que, dans tous les cas, la chute

---

(2) *Thése Sc.*, Nancy, 1944, publiée en 1946.

(3) R. Collin, *Rev. méd.*, Nancy, juillet 1953, p. 568.

de la glycémie a été rapide et déjà notable au bout de 30 mn : 0,07, 0,20, 0,49 et 0,12 g, respectivement chez les Lapins 1, 2, 3, 4.

Chez celui de nos animaux (n° 2) qui avait reçu 50 uVk, par voie intraveineuse, le retour à la glycémie initiale s'est produit en moins d'une heure. Chez le Lapin n° 3 (100 uVk par voie sous-cutanée) qui a présenté la flèche d'hypoglycémie la plus élevée, le retour à la glycémie initiale, amorcé entre la 105ᵉ et la 180ᵉ minutes, n'était pas terminé au bout de 4 h. Chez le Lapin n° 4, il s'est produit entre la 105ᵉ et la 180ᵉ minute.

Les flèches d'hypoglycémie intermédiniques obtenues chez le Lapin, dans les conditions indiquées, ont varié de 0,20 à 0,49 g °/₀₀, alors que les flèches d'hypoglycémie insulinique obtenues par Sendrail chez l'Homme, dans l'épreuve de tolérance à l'insuline, s'échelonnaient entre 0,18 et 0,33 g °/₀₀.

Ce fait semble indiquer que, compte tenu de la différence d'activité entre les unités-Vairon d'intermédine et les unités cliniques d'insuline, différence que nous ne savons pas encore exprimer pondéralement, à cause de l'insuffisance de nos connaissances sur la nature chimique de l'intermédine, il existe une parenté physiologique entre les pouvoirs de l'intermédine et ceux de l'insuline.

Cette parenté se manifeste encore par le fait que la phase ascendante de la courbe qui fait suite à l'hypoglycémie minima semble, dans les deux cas, devoir être rapportée à une remontée de la glycémie consécutive à une glycogénolyse des réserves hépatique et musculaire provoquée par l'entrée en jeu du facteur adrénalinique ou d'un autre facteur hyperglycémiant.

Enfin, le test hématologique de Thorn, pratiqué chez le Lapin n° 4, a montré une éosinopénie dont le point le plus bas (41,5 % du chiffre initial) correspond au point le plus bas de la glycémie, observé 60 mn après l'injection d'intermédine.

En résumé, l'intermédine injectée au Lapin, par voie intraveineuse, sous-cutanée ou intramusculaire, provoque une hypoglycémie remarquable qui ressemble à l'hypoglycémie insulinique.

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Hétérogreffes entre hydres normales et hydres irradiées aux rayons* X. Note de M. **Paul Brien**, présentée par M. Maurice Caullery.

Dans l'homogreffe entre un fragment d'Hydre saine et un autre provenant d'une Hydre irradiée par les rayons X, les cellules interstitielles peuvent émigrer du premier dans le second et permettre à celui-ci de s'intégrer en une Hydre normale. Pareille migration et pareil effet peuvent-ils se produire dans l'hétérogreffe ? Evlakova (1946) le laisse

entendre à propos d'hétérogreffes entre *Hydra oligactis* (*fusca*) et *Hydra attenuata*.

L'hétérogreffe entre fragments d'espèces différentes d'Hydres saines n'est pourtant pas réalisable. L'impossibilité est très nette pour *Hydra viridis* dont aucun fragment ne peut jamais se souder à un tronçon de toute autre espèce d'Hydre. Le comportement est plus nuancé entre *H. attenuata* et *H. fusca*.

L'hétérogreffe peut se pratiquer en enfilant, sur un fil de platine, dans le même sens de l'axe de polarité, un tronçon correspondant aux 2/3 postérieurs d'*Hydra fusca* et au 1/3 antérieur d'*Hydra attenuata*, ou réciproquement, selon le schéma suivant : *A*/F et *F*/A.

Une tolérance remarquable se manifeste entre les deux fragments qui se soudent parfaitement bien. Mais l'association n'est que momentanée. Aucun échange ne se produit entre les portions greffées qui restent étrangères l'une à l'autre.

Les résultats de ces expériences d'hétérogreffes sont variables selon la position qu'occupent les deux fragments A et F l'un par rapport à l'autre car l'intensité de régénération est différente dans ces deux espèces. Dans le cas de *A*/F où A est antérieur et F postérieur, la greffe réussit très bien. Trois ou quatre heures après l'opération, les deux tronçons sont parfaitement soudés. Mais dès le second jour, ils reprennent insensiblement leur autonomie. Un étranglement les sépare à la ligne de suture; au quatrième ou cinquième jour, il les isole définitivement. Chacun régénère alors, pour son propre compte, l'espèce d'Hydre à laquelle il appartient. Avant même que le pincement ne provoque l'isolement, le fragment A peut avoir reconstitué, à la ligne de suture, un pédoncule, le fragment F un hypostome tentaculé, l'un et l'autre préparant ainsi leur libération définitive. L'association *A*/F a souvent un comportement plus complexe. Elle se prolonge pendant plusieurs semaines, parfois deux à trois mois, sans qu'il y ait échange d'éléments cellulaires entre les deux fragments, sans qu'ils ne cessent d'être étrangers l'un à l'autre gardant leurs caractères spécifiques bien tranchés et leur individualité. S'ils se tolèrent un certain temps, ils n'entrent pas moins en compétition; l'un d'entre eux l'emporte, l'autre régresse, s'efface insensiblement ou se détache mortellement amoindri. Dans la grande généralité des individus opérés, l'élément F domine pendant que dure l'association (3 à 4 semaines ou 2 à 3 mois). Le tronçon A, qui primitivement était le plus important et porte la zone blastogénétique, bourgeonne effectivement ce qui contribue à l'épuiser plus ou moins vite. Il lui arrive toutefois de reconstituer, sous la ligne de suture, un hypostome tentaculé par lequel il peut se nourrir; mais sa régression n'en continuera pas moins. Au contraire, la portion F antérieure, quoique la plus petite, contient la zone de croissance; elle se

nourrit et s'accroît. Elle bourgeonne, elle aussi, avec une très forte intensité au niveau de la ligne de suture. Le plus souvent, les tissus des deux espèces A et F participent à la formation de ces bourgeons « *chimères* », ce que l'on reconnaît aisément par la pigmentation, la forme et la structure des tentacules, différentes dans les deux espèces. La prépondérance de F s'affirme cependant et les bourgeons appartiendront exclusivement à la colonne F. Ces bourgeons sont d'ailleurs souvent anormaux, ayant deux ou trois hypostomes. Tandis que A s'amenuise, F s'allonge puissamment, s'hypertrophie même. Au voisinage de l'attache avec A, et comme s'il en subissait une influence trophique, F se dilate. Il est le siège, en cet endroit, d'un bourgeonnement exagéré, anarchique, où les polypes ne se détachent plus, mais constituent une colonie buissonnante. Ce n'est qu'après la disparition de A que se rétablit, dans cette colonie irrégulière, une coordination physiologique; la colonie se rompt bientôt libérant quelques Hydres indépendantes et parfaitement spécifiques F.

Plus exceptionnellement le fragment A l'emporte lorsqu'il forme immédiatement après la greffe et à la ligne de suture, un hypostome propre par lequel il capte ses proies et se nourrit. Dans ce cas F est progressivement éliminé et se fond dans l'hypostome A. Dans tous les cas, les deux fragments, s'ils se tolèrent en une association plus ou moins longue, jamais ne confondent leurs éléments, ni ne les échangent. On peut, dès lors, présumer de ce qui se passe lorsque, dans une hétérogreffe, l'un des fragments provient d'une Hydre irradiée, par exemple dans la combinaison FI/A. La soudure des deux fragments est parfaite, mais après deux ou trois jours, ils se séparent, chacun suivant sa destinée : l'un régénérant, l'autre périclitant plus ou moins rapidement. Ou bien le fragment FI régresse sans se détacher, si comme précédemment le tronçon A reforme un hypostome propre. Après 9 ou 10 jours, l'hypostome de A se substitue définitivement à la portion antérieure FI qui s'amenuise insensiblement.

Les coupes histologiques de telles associations, fixées à intervalles réguliers, montrent que le tissu irradié, quelque étroite que soit sa coalescence avec le tissu sain de l'autre espèce, garde ses caractères; l'ectoderme ne reçoit pas de cellules interstitielles ni de cnidoblastes, ni de nématocystes. On peut suivre sur ces coupes, de jour en jour, le recul progressif des tissus FI sous la poussée constante des tissus sains A en pleine croissance.

Conclusions. — L'hétérogreffe entre espèces différentes d'Hydres ne se réalise donc jamais. Si des espèces présentant une tolérance suffisante pour permettre leur association, leurs tissus gardent leurs caractères spécifiques sans qu'il y ait jamais échange entre eux. En particulier, lorsque dans l'hétérogreffe un des fragments est irradié par les rayons X, il n'est jamais recolonisé par les cellules interstitielles de l'autre espèce; il régresse et disparaît. Il n'y a point échange interspécifique de cellules interstitielles.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Répartition du molybdène injecté au Rat et au Cobaye.* Note de MM. **Fernand Caujolle, André Bru**, Mme **Yvette Bru**, Mlle **Claude Moscarella** et M. **Georges Roux**, présentée par M. Léon Binet.

Dans des conditions identiques à celles déjà adoptées lors de notre étude sur le Chien (1), nous avons injecté des microdoses de radiomolybdène 99, sans entraîneur, par voie intrapéritonéale, au Cobaye et au Rat blanc. Les doses traceuses utilisées, exprimées en O_3Mo, ne dépassaient pas 10 par kilog d'animal. La technique suivie fut exactement celle déjà décrite, dans le Mémoire cité en référence; le même mode d'expression des résultats a été conservé : pour chaque organe prélevé, nous avons calculé le rapport R entre le poids du molybdène fixé et le poids de molybdène qu'aurait reçu cet organe si la répartition avait été homogène dans toute la masse du sujet.

Deux essais complémentaires ont été effectués sur le Cobaye par administration intracardiaque, les résultats recoupent entièrement ceux obtenus après administration par voie intrapéritonéale.

Les données qui se dégagent de l'ensemble de nos essais avec le Rat et le Cobaye sont à rapprocher de celles précédemment obtenues avec le Chien (1) et avec le jeune Taureau (2).

Des analogies évidentes apparaissent, dont la plus intéressante réside dans l'accumulation du molybdène au niveau des glandes endocrines. La fixation surrénalienne, déjà signalée chez le Taureau (2) et le Chien (1), se retrouve dans 81 % des cas chez le Cobaye, avec généralement une prédominance corticale.

La fixation au niveau de la thyroïde est nette particulièrement chez le Chien et le Cobaye, elle ne s'observe pas chez le Rat. La fixation au niveau de la rate, nette chez le Cobaye, est plus discrète chez le Chien et surtout chez le Rat. Par contre, toutes les recherches pratiquées au niveau du cerveau et de la moelle épinière ont révélé de très faibles concentrations.

Ces données sont en corrélation évidente avec l'influence attribuée au molybdène sur les échanges nutritifs (3) et en particulier sur le métabolisme du phosphore et du cuivre (2), (4).

---

(1) A. Bru, Y. Bru, F. Caujolle, C. Moscarella et G. Roux, *Comptes rendus*, **237**, 1953, p. 279.

(2) C. L. Comar, L. Singer et G. K. Davis, *J. biol. Chem. U. S. A.*, **174**, 1948, p. 905; et **180**, 1949, p. 913.

(3) F. Caujolle et J. Trémolières, *Bull. Acad. Méd.*, **135**, 1951, p. 17.

(4) J. B. Neilands, F. M. Strong et C. A. Elvehjem, *J. biol. Chem. U. S. A.*, **172**, 1948, p. 431.

VALEURS DE R.

1° *Expériences sur le Rat blanc.*

Rat.	Survie (h).	Rein.	Foie.	Poumon.	Cœur.	Cerveau.	Moelle.
1.	2	3,11	1,33	1,31	0,56	0,14	0,32
2.	2	1,09	0,75	1,45	0,42	0,09	0,14
3.	2	2,47	3,22	0,68	0,20	0,08	0,13
4.	2	0,71	0,43	0,59	–	0,04	0,43
5.	2	0,94	1,13	0,59	0,16	0,10	0,21
6.	6	3,07	7,20	0,20	0,52	0,21	0,89

Rat.	Hypophyse.	Surrénale.	Thyroïde.	Pancréas.	Rate.	Sang.
1.	–	0,92	0,78	0,95	0,89	2,13
2.	–	0,50	0,62	0,47	0,67	1,17
3.	–	0,61	0,63	1,13	0,53	0,63
4.	–	0,27	0,40	0,43	0,27	0,56
5.	0,45	0,35	0,36	0,76	0,34	1,36
6.	0,58	2,45	1,20	2,18	1,61	0,65

2° *Expériences sur le Cobaye.*

Cobaye.	Survie (h).	Foie.	Poumon.	Muscle.	Hypophyse.	Surrénale cort.	Surrénale médul.	Thyroïde.	Pancréas.	Rate.
1.	**2**	3,13	1,03	0,25	0,75	1,20	1,07	1,45	1,20	0,54
2.	–	5,17	1,20	0,30	0,40	1,40	1,35	1,65	2,60	1,46
3.	**4**	8,80	1,13	0,51	0,56	1,93	1,70	1,70	2,30	1,40
4.	–	7,20	1,27	0,24	0,67	1,70	1,15	1,00	1,45	5,70
5.	**6**	6,70	1,24	0,30	1,16	1,40	1,50	1,55	2,20	1,47
6.	–	6,21	0,78	0,20	0,85	1,10	1,30	4,05	1,36	0,73
7.	**8**	8,20	0,91	0,25	0,45	0,94	0,76	1,40	1,38	0,82
8.	–	5,40	0,94	0,28	0,89	1,57	1,57	2,15	1,95	1,03
9.	**20**	6,30	1,10	0,05	0,70	1,18	1,70	3,07	1,60	1,07
10.	–	7,50	0,63	0,17	0,41	1,25	1,10	6,90	1,30	0,84
11.	**30**	4,70	0,75	0,00	0,37	0,64	0,67	3,85	1,30	0,80
12.	–	6,15	1,10	0,11	0,66	1,15	0,75	1,85	1,70	1,38
13.	**48**	1,33	0,35	0,23	0,46	0,50	0,42	2,90	0,80	0,60
14.	–	8,50	0,85	0,03	0,52	1,44	1,20	6,25	0,92	2,00
Moyenne. . . .		6,09	0,94	0,28	0,63	1,24	1,16	2,84	1,57	1,42

A 15 h 55 m l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 17 h.

R. C.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

OUVRAGES REÇUS PENDANT LE MOIS DE SEPTEMBRE 1953.

Haut Commissariat de Madagascar et dépendances. Travaux du Bureau géologique. N° 38. *Géologie de Madagascar. Le Bassin de Majunga*, par HENRI BÉSAIRIE. N° 441. *Géologie de Madagascar. Le Sud du Bassin de Morondavia*, par HENRI BÉSAIRIE. Tananarive, Service géologique. 1952 et 1953; 2 fasc. polycopiés 32 cm.

Galactic and extragalactic studies, XXII, extent of the galaxy in the anticenter octant, by HARLOW SHAPLEY and B. HEARN. Reprinted from the *Proceedings of the National Academy of Sciences*. Vol. XXXVIII, n° 10, p. 839-843, october 1952. *Harvard Reprint* 367. Cambridge, Harvard College Observatory; 1 fasc. 25,5 cm.

Magellanic clouds, V. Fifty eclipsing stars, by HARLOW SHAPLEY and VIRGINIA MCKIBBEN NAIL. Reprinted from the *Proceedings of the National Academy of Sciences*. Vol. XXXIX, n° 1, p. 1-5. January 1953. *Harvard Reprint* 368. Cambridge, Harvard College Observatory; 1 fasc. 25,5 cm.

Institut français d'Afrique Noire. *Icones plantarum africanarum*. Fasc. 1. Dakar, Institut français d'Afrique Noire, 1953.

La Cartographie mondiale. Vol. I, 1951. ST/SOA/SER. L/1. New-York, Organisation des Nations-Unies, Département des questions sociales, 1951; 1 vol. 28 cm.

The pluripotency of the hypophyseal hormones and the consequences for endocrinology and cancerology, by JULES SAMUELS. Second edition. Amsterdam, Ed. N. V. Cycloscoop, 1953; 1 vol. 25 cm.

Niels Henrik Abel, par VIGGO BRUN, in *Det Kongelige Norske Videnskabers Selskab. Forhandlinger*. Bd XXV, 1952. Trondheim, 1952; 1 fasc. 21 cm.

Percentuale di sericina in Bozzoli di diverse razze e incroci di Bombyx mori, *L.*, par LUCIO ORLANDI, in *Annali della Sperimentazione Agraria* (nuova serie). Rome, 1953; 1 fasc. 24,5 cm.

University of Bristol. *The annual Report of the Agricultural and Horticultural Research station* (*The national fruit and eider Institute*). *Long Ahston, Bristol*, 1952, *with index* 1907-1952. Bath, printed by the Mendip press; 1 vol. 24 cm.

(*A suivre*).

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 9 NOVEMBRE 1953.

PRÉSIDENCE DE M. MAURICE DE BROGLIE.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. le **Président** annonce à l'Académie le décès, survenu à Montpellier, le 1er novembre, de M. **Eugène Bataillon**, Membre non résidant, et donne la parole à M. **Maurice Caullery** qui s'exprime en ces termes :

Eugène Bataillon, qui vient de s'éteindre le 1er novembre à Montpellier à l'âge de 89 ans (il était né le 22 octobre 1864), appartenait à notre Académie comme correspondant depuis 1916 et comme Membre non résidant depuis 1946. L'extension donnée alors à cette division de l'Académie avait permis de l'y faire entrer, alors que sa carrière était terminée depuis 1932. Il aurait mérité cette distinction beaucoup plus tôt et nous ne pouvons qu'être très satisfaits d'avoir pu la lui accorder tardivement. Son œuvre, en effet, se caractérise par le haut intérêt et la nouveauté des problèmes qu'il a abordés, par sa continuité méthodique, par la profondeur et l'originalité de la pensée et par l'importance des résultats obtenus.

Originaire du Jura, Bataillon commença sa carrière à la Faculté des Sciences de Lyon. Ses premières publications (en collaboration avec Frédéric Houssay) remontent à 1888 et portaient sur l'embryogénie des Batraciens. Dès ce moment, ses recherches sont axées sur l'analyse expérimentale des facteurs physiologiques du développement. Elles aboutirent rapidement, en 1891, à une thèse de doctorat sur le déterminisme de la métamorphose des Batraciens. Et cela le conduisit à se poser les mêmes problèmes au sujet de celle du Ver à soie. Mais il n'en abandonnait pas pour autant l'étude expérimentale du développement de l'œuf des Batraciens et plus spécialement celle des premières phases.

Ces travaux lui valurent bientôt d'obtenir la chaire de Zoologie de la Faculté des Sciences de Dijon, qu'il occupa jusqu'en 1919. Et c'est là que sa réputation s'affirma rapidement dans le domaine de l'embryologie expérimentale, alors encore au début de son essor. Il ne m'est pas possible

d'entrer ici dans l'examen détaillé de ses travaux. Je me bornerai à en souligner les résultats majeurs. L'Académie en reconnut la valeur en lui attribuant le prix Houllevigue en 1906 et le prix Serres en 1917. Elle l'avait élu correspondant pour la section d'Anatomie et Zoologie en 1916. Elle devait lui décerner le prix Le Conte en 1933 et obtenir pour lui de l'Institut, en 1951, le prix Osiris, la plus haute récompense de celui-ci

J'évoquerai particulièrement ses belles recherches, faites à partir de 1900, sur la parthénogenèse expérimentale de l'œuf des Batraciens, sujet alors tout à fait nouveau et inattendu, que J. Loeb inaugurait en même temps aux États-Unis sur les œufs des Échinodernes. Bataillon réussit à obtenir le déclenchement du développement parthénogénétique de l'œuf des Batraciens par une simple piqûre de l'œuf à l'aide d'une fine aiguille de verre. Il ne devait pas tarder à montrer que cette piqûre, en elle-même, ne faisait qu'amorcer ce développement, mais que, si elle était accompagnée de la pénétration dans l'œuf d'éléments cellulaires du sang (propre à l'espèce ou étranger à celle-ci) et de substances qu'ils contiennent, le développement parthénogénétique se poursuivait jusqu'à la réalisation de l'embryon et à la métamorphose. Il était ainsi amené à distinguer deux éléments dans cette réalisation : l'*activation* et la *régulation*. L'analyse expérimentale des différents facteurs de ces processus chez les Amphibiens devait l'occuper pendant toute sa carrière et lui suggérer de multiples recherches connexes. Par exemple, l'obtention du développement de l'œuf fécondé par des spermatozoïdes d'autres espèces; le spermatozoïde alors agit simplement comme agent activateur, sans que son noyau se fusionne avec celui de l'œuf, ce qui réalise l'équivalent d'une parthénogenèse. Bataillon a fait, dans ce sens, des expériences nombreuses et variées. Je citerai aussi ses recherches sur les œufs de poissons, en particulier sur celui de la Lamproie (*Petromyzon planeri*), où, en faisant intervenir des actions physiques et chimiques diverses, il avait provoqué la séparation des premiers blastomères et obtenu des larves jumelles et des phénomènes de polyembryonie. Cela a fait l'objet de nombreuses Notes et Mémoires. Tous ces travaux lui valurent immédiatement une grande notoriété à l'étranger comme en France.

Au lendemain de la guerre de 1914-1918, il fut nommé professeur puis doyen de la Faculté des Sciences à l'Université de Strasbourg. Il la quitta au bout de trois années pour prendre les fonctions de recteur à l'Université de Clermont-Ferrand. Mais il ne tarda pas à revenir occuper la chaire de Zoologie de la Faculté des Sciences de Montpellier et il y resta jusqu'au moment de sa retraite en 1932. Il y reprit ses travaux d'embryologie expérimentale, en y associant des élèves et collaborateurs, en particulier un jeune biologiste chinois Tchou-Su. Les *Comptes rendus* de l'Académie ont enregistré un grand nombre de ses Notes. Il a publié aussi de nombreux Mémoires détaillés dans des périodiques français, belges et allemands.

Ces indications, très sommaires, suffisent à attester l'originalité, la cohérence et l'unité de l'œuvre scientifique d'Eugène Bataillon. Elle reflète une personnalité énergique et fortement marquée, qui se manifestait d'ailleurs dans son allure générale un peu rude et dépourvue de tout effort de popularité.

Bataillon avait élevé une nombreuse famille, uniquement composée de fils, et l'un de ceux-ci est aujourd'hui un de nos confrères de l'Académie des Inscriptions et Belles-Lettres. Je leur adresse à tous, au nom de notre Académie, l'assurance de notre sympathie et nos condoléances pour le deuil qui les atteint, avec l'expression de la haute estime et de l'admiration que nous éprouvons pour la magnifique contribution apportée par leur père aux progrès de la Biologie expérimentale, contribution dont la valeur ne fait que s'affirmer.

ACOUSTIQUE. — *Sur l'acoustique des mobiles supersoniques.* Note (*) de M. **Paul Bloch-Dassault.**

A l'étranger comme en France la question de l'origine et de la nature des détonations engendrées par les avions supersoniques continue à faire l'objet de nombreuses discussions. En réalité, si séduisantes que puissent être les diverses thèses émises, aucune certitude ne sera obtenue tant qu'il n'aura pas été procédé à une expérimentation véritablement scientifique des phénomènes constatés. En tout premier lieu il conviendrait de recevoir et d'analyser les ondes en cause avec des appareils enregistreurs analogues aux appareils de repérage en honneur pendant la première guerre mondiale; particulièrement il serait nécessaire d'enregistrer les deux « coups de gong sonique » pour parler le langage de M. Maurice Roy, et de vérifier si les deux enregistrements obtenus sont de même nature ou de nature différente. En second lieu, il faudrait déterminer avec exactitude le champ dans lequel les coups de gong sont perceptibles. Enfin dans le cas du double coup de gong sonique, l'écart en temps des deux coups serait à mesurer de manière très précise.

La seule connaissance de l'ordre de grandeur de cet écart permet déjà d'infirmer ou de confirmer la validité de certaines des thèses en présence.

C'est ainsi que la théorie selon laquelle les bruits entendus auraient leur origine dans les ondes de choc développées autour de différentes parties de l'avion, ne cadre pas avec l'expérience des deux coups de gong sonique. C'est d'ailleurs ce qu'a fait observer M. Maurice Roy [1], montrant que

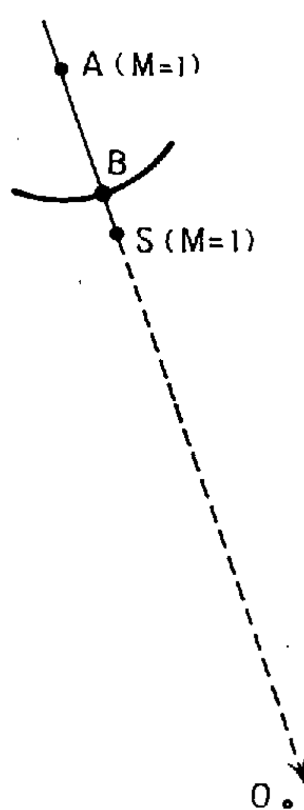
(*) Séance du 2 novembre 1953.

[1] *Comptes rendus*, **235**, 1952, p. 756.

de tels claquements ne seraient décalés, pour un observateur placé près de l'axe de la trajectoire, que d'un écart bien inférieur à celui expérimentalement constaté pour les deux coups de gong sonique.

Il convient donc de confronter avec l'expérience une théorie toute différente qui est celle de l'onde balistique fermée. Cette théorie, devenue classique pour le mobile-projectile a été conçue et exposée il y a une trentaine d'années par M. Esclangon ([2]) qui l'a appliquée récemment au cas du mobile-avion.

Soit, schématiquement (*fig.* 1), le point A où l'avion en piqué décrivant une trajectoire rectiligne atteint la vitesse du son; AS, parcours de l'avion en vitesse supersonique; S le point où il retrouve la vitesse du son.



L'onde balistique fermée comprend une nappe arrière, onde de centre A qui serait exactement sphérique si le milieu était isotrope par rapport à la vitesse du son. Cette onde sonore se déplace avec la vitesse locale du son et atteint sur la trajectoire un point B au moment où l'avion arrive en S.

La nappe avant est le sillage à trois dimensions du mobile, surface conique se raccordant tangentiellement avec la nappe arrière et ayant son sommet à l'avion aussi longtemps que celui-ci est supersonique, c'est-à-dire jusqu'au point S. A partir de S la nappe avant continue à se déplacer, mais avec la vitesse du son et en devenant et restant normale à la trajectoire. La nappe avant arrivera donc au sol avec une certaine avance par rapport à la nappe arrière : d'où les deux coups de gong sonique perçus par l'observateur O.

Il s'agit maintenant d'examiner si l'écart constaté par l'observateur

([2]) *Acoustique des canons et des projectiles*, Paris, Gauthier-Villars, 1925 et *Comptes rendus*, **237**, 1953, p. 361.

entre les deux coups coïncide avec celui que la théorie ci-dessus va nous permettre de déterminer.

Or, les points d'intersection de la nappe avant et de la nappe arrière avec la trajectoire mettront, à partir du point S, exactement le même temps pour parvenir au sol puisque tous deux se déplacent sur le même rayon avec la vitesse locale du son. Mais le second sera décalé par rapport au premier du temps qu'aura mis le point B à parvenir en S, c'est-à-dire à parcourir le vecteur BS avec la vitesse du son valable pour la région BS. Ce vecteur représente, en longueur, l'avance prise par l'avion sur l'onde de centre A pendant le parcours supersonique de durée T.

On a donc

$$BS = \int_0^T (v - a)\,dt,$$

avec v, vitesse instantanée de l'avion et a, vitesse locale du son fonction de l'altitude et donc de t ou encore :

$$(1) \qquad BS = \int_0^T a(M - 1)\,dt$$

avec M, nombre de Mach donné à chaque instant par le machmètre.

La valeur de cette intégrale peut donc être connue très exactement et son quotient par la vitesse du son valable pour la région BS mesurera l'intervalle de temps qui doit séparer les deux coups de gong sonique perçus par l'observateur O.

Si l'on se borne, comme c'est ici le cas, à rechercher l'ordre de grandeur de cet intervalle, on peut prendre pour T, a et M des valeurs moyennes en accord avec l'expérience des avions supersoniques actuellement présentés, par exemple $T = 12''$, $a = 300$ m, $M_m = 1{,}04$.

L'égalité (1) devient $BS = Ta(M_m - 1)$ soit $BS = 12 \times 300 \times 0{,}04 = 144$ m et l'intervalle des deux coups de gong sonique serait de l'ordre de la demi-seconde qui est bien celui constaté par les observateurs. C'est là un premier résultat expérimental en très bon accord avec la théorie de l'onde balistique fermée.

La vérification de cet accord entre la théorie et l'expérience sera d'ailleurs à poursuivre au fur et à mesure des progrès réalisés par les avions supersoniques. C'est ainsi, par exemple, que si un avion pouvait, *toujours dans les mêmes conditions de vol*, tenir pendant une durée de 20″ un Mach moyen de 1,05, les deux coups de gong sonique devraient pour le même observateur O, se trouver décalés d'un écart de l'ordre de la seconde entière.

D'autres observations seront d'ailleurs à faire, lorsque les avions pourront, *en palier*, franchir la vitesse du son et conserver pendant une durée pro-

longée une vitesse supersonique. La théorie de l'onde balistique fermée dont le caractère est tout-à-fait général ferait encore prévoir en ce cas la perception par un observateur convenablement placé de deux détonations distinctes, correspondant respectivement à la nappe avant et à la nappe arrière, celle correspondant à la nappe avant étant sans doute marquée par une intensité supérieure.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Polyphénols, fuchsones et orthoquinones de la série du mésodiphénylanthracène*. Note (*) de MM. **Charles Dufraisse, André Étienne** et **Jean Bourdon**.

Phénylation de l'hystazarone et obtention d'une fuchsone anthracénique. Étude de la formation d'une hydroxy-3 diphényl-9.10 anthraquinone-1.2 et description de deux de ses dérivés.

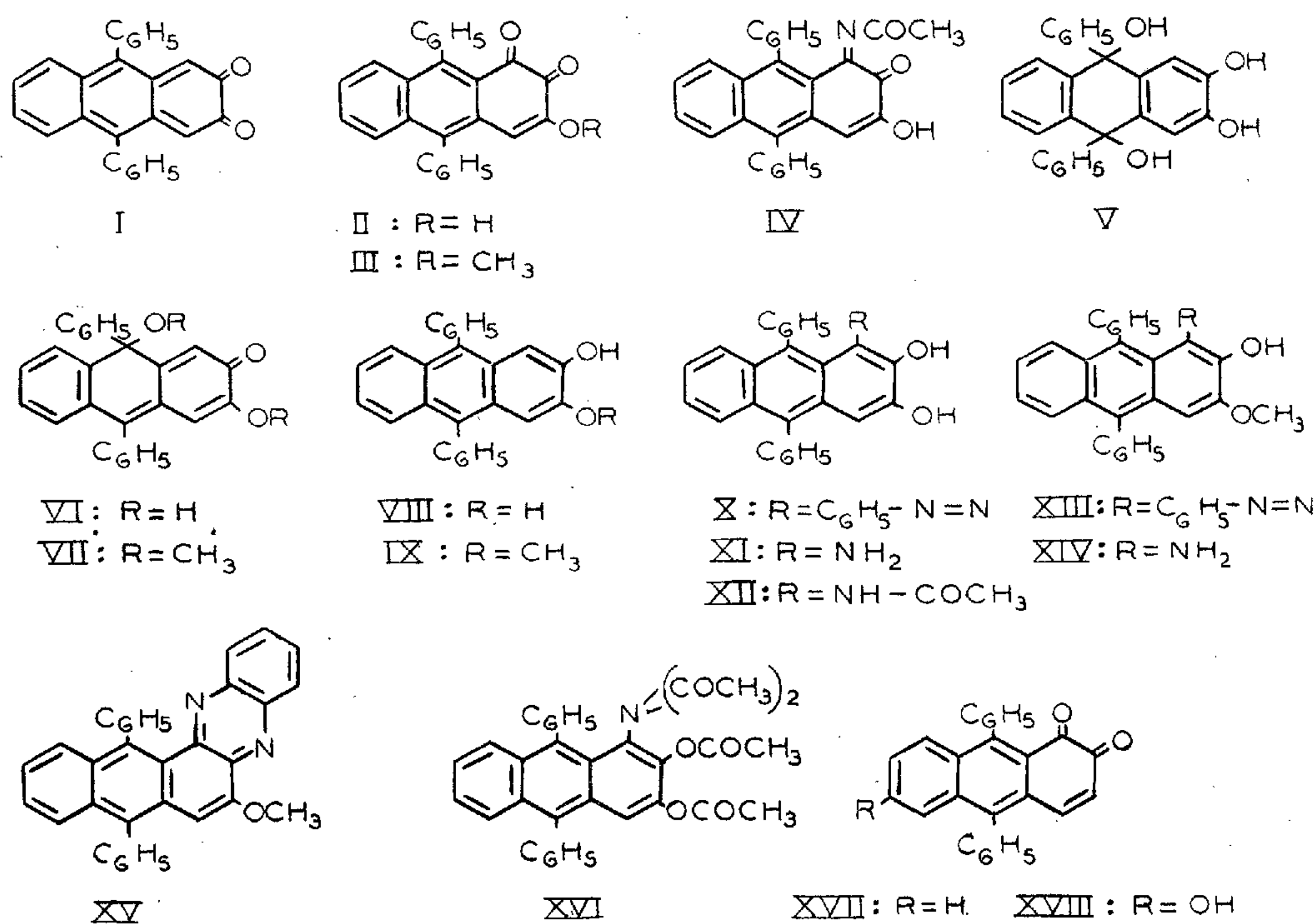
On ne connaît pas actuellement de quinone-2.3, pas plus en série naphtalénique qu'en série anthracénique. Nous avons entrepris un travail ayant comme objectif général l'obtention d'une quinone de ce type, la diphényl-9.10 anthraquinone-2.3, I. Après avoir constaté, par acquit de conscience, que l'oxydation directe de l'hydroquinone correspondante, VIII, décrite plus loin, ne donnait pas, comme on devait s'y attendre, le résultat cherché, nous avons étudié un certain nombre des transformations auxquelles se prête le diol VIII, nous proposant d'utiliser ultérieurement les connaissances ainsi acquises à de nouveaux essais de préparation de la quinone, I. Nous présentons nos premiers résultats; ils concernent des tentatives pour préparer l'hydroxy-3 diphényl-9.10 anthraquinone-1.2, II, qui ont abouti, non pas au corps lui-même, mais à deux de ses dérivés, l'éther méthylique III et le corps acétyliminé IV.

On part du diol VIII, l'hydroquinone envisagée ci-dessus, qui n'était pas encore connu. On l'obtient en phénylant l'hystazarone, sous forme de son dérivé diacétylé, ce qui donne, non pas le quinol correspondant, V, mais son produit de monodéshydratation, de structure fuchsonique, la céto-2 dihydroxy-3.9 diphényl-9.10 dihydro-2.9 anthracène, VI, $C_{26}H_{18}O_3$, aiguilles rouges (chloroforme), F_{inst} 296°. Il est à noter que ce composé est un isomère d'une fuchsone anthracénique décrite antérieurement ([1]). La fuchsone VI peut être réduite par l'iodure de potassium et l'acide acétique en donnant le diol cherché, le dihydroxy-2.3 diphényl-9.10 anthracène, VIII, $C_{26}H_{18}O_2$, prismes incolores (benzène), présentant deux points de fusion instantanée : 226° et 241°, et s'altérant assez rapidement à l'air. Sa structure et, par conséquent,

(*) Séance du 19 octobre 1953.

([1]) A. Étienne et J. Salmon, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 70.

celle de la fuchsone, VI, ont été vérifiées par passage au diméthoxy-2.3 diphényl-9.10 anthracène identifié avec un échantillon authentique ([2]).



Cet anthradiol ne subit qu'une seule copulation, bien que porteur de deux sommets libres identiquement placés; ainsi le chlorure de benzène diazonium, en tampon acétique, donne le phénylazo-1 dihydroxy-2.3 diphényl-9.10 anthracène, X, $C_{32}H_{22}O_2N_2$, aiguilles rouge carmin (benzène), F_{inst} 274°. La réduction de ce dernier (zinc et acide acétique ou chlorhydrique) dans divers solvants, donne des solutions de l'amine correspondante, XI, corps que nous n'avons pas pu isoler du fait de sa grande sensibilité à l'oxydation. Ses solutions, traitées directement par un oxydant tel que le chlorure ferrique, n'ont pas donné la quinone légitimement attendue II. Par contre, l'oxydation du dérivé monoacétylé de l'amine nous a permis d'obtenir un dérivé monoacétyliminé, IV, de cette quinone II. Pour cela, nous avons effectué la réduction acétylante de l'azoïque X par le zinc, l'anhydride acétique et l'acétate de sodium, en amide secondaire, le diacétylamino-1 diphényl-9.10 diacétoxy-2.3 anthracène, XVI, $C_{34}H_{27}O_6N$, aiguilles incolores (acide acétique), double F_{inst} à 222° et à 252°, puis la désacétylation partielle, à froid par la potasse méthylique, en monoacétyl-amino-1 dihydroxy-2.3 diphényl-9.10 anthracène, XII, $C_{28}H_{21}O_3N$,

([2]) Ch. Dufraisse, R. Demuynck et A. Allais, *Comptes rendus*, 215, 1942, p. 487.

cristaux incolores (éther), F_{inst} 285-287°. L'oxydation de ce corps, par le bichromate de potassium dans l'acide acétique, donne l'acétylimine-1 de l'hydroxy-3 diphényl-9.10 anthraquinone-1.2, IV, $C_{28}H_{19}O_3N$, cristaux rouges (benzène), F_{inst} 241°. L'hydrolyse de ce composé aurait dû fournir l'hydroxyquinone, II, que nous désirions obtenir dans cette partie du travail, mais tous les procédés essayés n'ont abouti qu'à des résines.

L'hydroxyle libre en 3, étant susceptible de perturber les réactions d'oxydation, a été bloqué à l'état de méthoxyle. Ceci a été obtenu par l'action de l'iodure de méthyle en présence de potasse sur la fuchsone VI, ce qui donne le céto-2 diméthoxy-3.9 diphényl-9.10 dihydro-2.9 anthracène, VII, $C_{28}H_{22}O_3$, aiguilles jaunes (alcool), F_{inst} 254°. La structure fuchsonique de ce composé a été vérifiée par comparaison de son spectre d'absorption avec celui de la fuchsone VI (*fig.* 1). Par des traitements parallèles à ceux qu'a subi le corps non méthylé, ce dérivé diméthylé VII a été transformé successivement en l'hydroxy-2 méthoxy-3 diphényl-9.10 anthracène, IX, $C_{27}H_{20}O_2$, aiguilles incolores (cyclohexane) F_{inst} 199°, puis en phénylazo-1 hydroxy-2 méthoxy-3 diphényl-9.10 anthracène, XIII, $C_{33}H_{24}O_2N_2$, aiguilles rouges (acide acétique), F_{inst} 230°. Enfin, la réduction de ce dernier, par le zinc et l'acide chlorhydrique en milieu alcoolique, suivie de l'oxydation immédiate de l'aminoanthrol XIV, formé et non isolé, conduit à la quinone cherchée III, la méthoxy-3 diphényl-9.10 anthraquinone-1.2, $C_{27}H_{18}O_3$, prismes rouges grenat (éther), F_{inst} 249-250°.

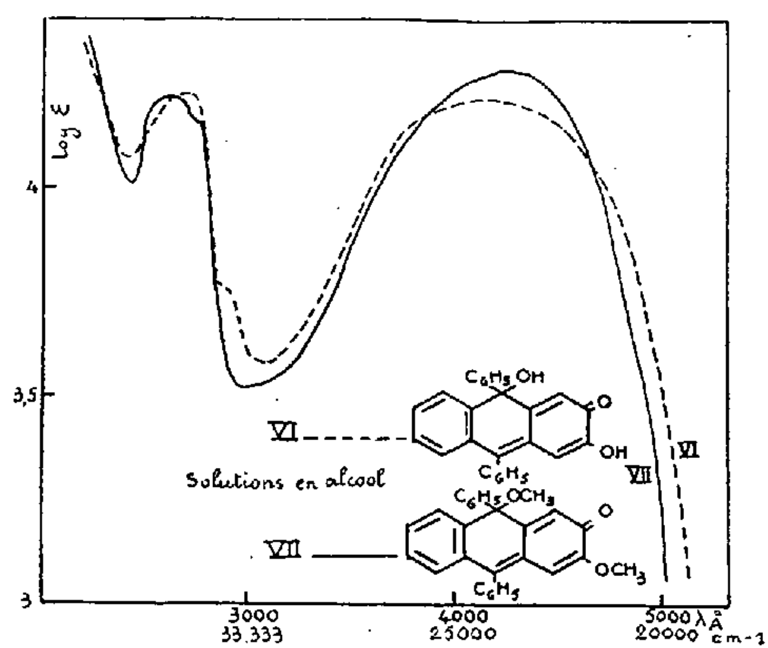


Fig. 1.

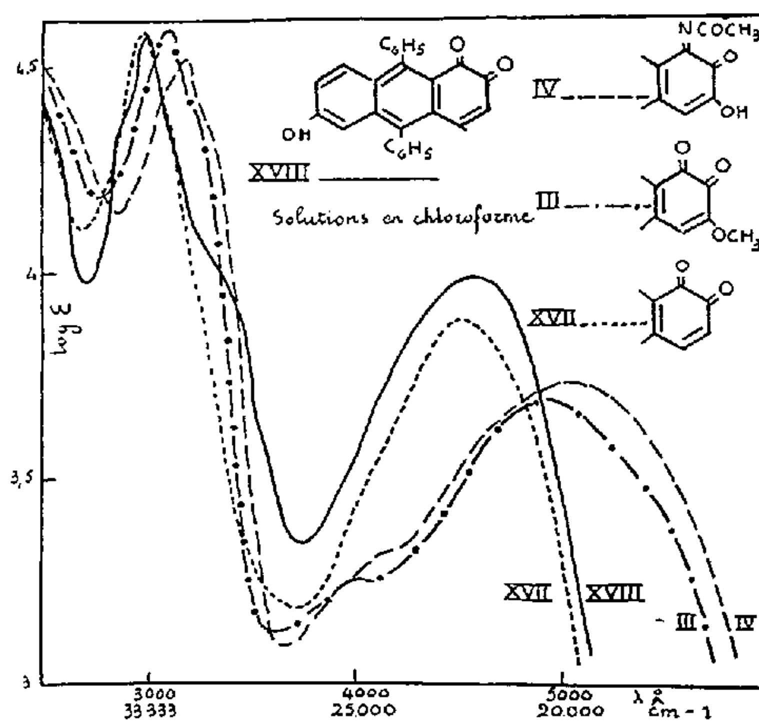


Fig. 2.

En tant qu'orthoquinone, ce corps se condense avec l'*o*-phénylènediamine en acide acétique à froid, pour donner une phénazine, XV, $C_{33}H_{22}ON_2$, aiguilles jaunes (acide acétique) F_{inst} 287-288°.

En outre, la structure quinonique des deux composés III et IV obtenus ici a été vérifiée par comparaison de leurs spectres d'absorption U. V. et visible

avec ceux de la diphényl-9.10 anthraquinone-1.2 simple, XVII [3], et de son dérivé hydroxylé en 6, XVIII [1] et [4]. Ces spectres, comme on peut le remarquer, présentent la même allure générale (*fig.* 2).

Contrairement à ce qu'auraient donné à penser les résultats ci-dessus, l'hydroxyquinone II n'est pas inaccessible, mais il faut suivre une tout autre voie pour l'atteindre.

MICROBIOLOGIE. — *La découverte de la toxine diphtérique et ses conséquences. Hommage à Émile Roux.* Note de M. **Gaston Ramon**.

On s'apprête, de différents côtés, à commémorer le centenaire de la naissance d'Émile Roux.

A cette occasion, d'aucuns retraceront la vie exemplaire de l'éminent pastorien qui a puissamment contribué à la fondation et à l'essor de ces sciences nouvelles : la *Microbiologie* et l'*Immunologie.* D'autres exposeront l'ensemble de son œuvre.

En cette Académie à laquelle il a appartenu et qu'il a honorée pendant de si longues années, nous voudrions, nous, rendre aujourd'hui un pieux hommage à la mémoire de celui dont les travaux sont à la base même de la lutte victorieuse contre la diphtérie et contre diverses infections toxiques telles que le tétanos par exemple. Par leur originalité, par leur valeur propre, par l'ampleur de leurs conséquences à la fois théoriques et pratiques, ces travaux constituent l'œuvre maîtresse du plus grand des disciples de Louis Pasteur. Ils méritent aujourd'hui plus qu'hier encore notre admiration.

Dans notre pensée, un tel hommage doit servir de *préface* à des Notes que nous consacrerons successivement à l'anatoxine diphtérique et aux anatoxines en général ainsi qu'à la vaccination antidiphtérique et aux résultats qu'elle a permis d'atteindre, après trente années d'application mondiale. Ainsi nous seront fournis de nouveaux motifs de célébrer le centenaire de la naissance d'Émile Roux.

En 1888, après de patientes recherches préliminaires, Émile Roux aidé d'un jeune assistant, d'origine suisse, Alexandre Yersin, démontre que le germe diphtérique, le bacille récemment identifié par Klebs et Löffler, est capable d'élaborer au niveau de la gorge de l'enfant qu'il a contaminé comme dans le milieu de culture dans lequel on l'a semé, un poison caractéristique responsable des méfaits de la maladie :

« *Dans la diphtérie*, écrivaient Roux et Yersin, *contrairement à ce qui se passe pour beaucoup d'autres maladies infectieuses, l'infection n'est pas*

---

[3] A. Étienne et J. Weill-Raynal, *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 313.

[4] A. Étienne et J. Salmon, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 245.

produite par un microbe envahissant les tissus mais par la diffusion dans l'organisme, d'une substance toxique préparée à la surface d'une muqueuse, pour ainsi dire en dehors du corps... (1).»

C'est cette substance toxique, la *toxine diphtérique*, que Roux et Yersin après l'avoir isolée des cultures du bacille de Klebs-Löffler, vont étudier minutieusement durant plusieurs années, à partir de 1888 (2).

Ils analysent, avec grand soin, les propriétés physiques, chimiques, biologiques de cette toxine qu'ils comparent aux ferments, aux diastases (enzymes). Ils examinent la façon dont elle se comporte à l'égard de nombreux agents. Leur étude devait servir de modèle pour les recherches concernant d'autres toxines mises en évidence plus tard. A l'heure actuelle, on est émerveillé de la précision de cette étude faite à une époque où la technique était encore rudimentaire.

Il semble que Roux et Yersin aient tout vu, tout pressenti en ce qui concerne le poison diphtérique et les poisons microbiens en général.

Ainsi, par exemple, ils avaient réussi à fixer la *toxine diphtérique sur les sels d'alumine*. Or, on sait toute l'importance qu'a prise, au cours des années, la fixation des toxines, de leurs dérivés, des ultravirus eux-mêmes, sur les composés d'aluminium et sur d'autres substances chimiques. A ce propos, Roux et Yersin indiquaient qu'il serait très intéressant de fixer le poison diphtérique, beaucoup plus fortement que sur le chlorure d'aluminium ou le phosphate de chaux; on pourrait vraisemblablement l'introduire alors, disaient-ils, dans le corps des animaux sans produire d'accidents aigus. Si la matière toxique adhérait assez au corps insoluble, poursuivaient-ils, *elle ne diffuserait que lentement et ainsi se produirait peut-être l'accoutumance, c'est-à-dire l'immunité de l'animal* (3).

D'autre part, Roux et Yersin écrivaient à propos des propriétés pathogènes du poison diphtérique et des paralysies qu'il est capable d'entraîner à plus ou moins brève échéance : « Si quelque jour on est conduit à un emploi des matières solubles élaborées par les microbes dans un but prophylactique, il ne faudra pas perdre de vue la possibilité d'une action paralysante dont les effets ne se verront que plus tard... (4). » N'était-ce pas là la prescience de la *vaccination antidiphtérique* qui ne devait devenir une réalité bienfaisante que quelque quarante années plus tard ? N'était-ce pas là aussi un précieux avertissement à ceux qui auraient à préparer, à contrôler le futur vaccin ?

---

(1) E. Roux et A. Yersin, *Ann. Inst. Pasteur*, 2, 1888, p. 629.

(2) E. Roux et A. Yersin, *Ann. Inst. Pasteur*, 2, 1888, p. 629; 3, 1889, p. 273; 4, 1890, p. 385.

(3) *Ann. Inst. Pasteur*, 3, 1889, p. 28.

(4) *Ann. Inst. Pasteur*, 2, 1888, p. 646.

Ainsi, la découverte de la toxine diphtérique, grande en elle-même, devait être féconde dans ses conséquences. Elle ouvrait aux chercheurs une voie nouvelle, différente de celles jusque là tracées par Pasteur. Elle rendait manifeste une action pathogène des microbes, sans doute pressentie mais non encore démontrée. Elle projetait une vive lumière sur la pathogénie de la diphtérie et de ses complications ainsi que sur le mécanisme de nombreuses autres infections toxiques. Elle permettait d'entrevoir des moyens entièrement nouveaux de lutte contre la diphtérie et contre d'autres maladies. La connaissance du poison diphtérique lequel est la cause essentielle des troubles morbides et de la mort par diphtérie conduisait logiquement à l'idée de rechercher un *contre-poison* pouvant en neutraliser les effets et capable, par conséquent, d'amener l'amendement des symptômes de l'affection, leur disparition et finalement la guérison du malade.

La recherche de cet antidote était immédiatement entreprise par divers expérimentateurs en dehors de Roux et Yersin. Ceux-ci devaient être précédés par Behring et Kitasato dans la découverte de l'*antitoxine diphtérique* laquelle fut decelée, pour la première fois, en 1890, par ces derniers savants, dans les humeurs des animaux soumis à des injections de produits de culture du bacille diphtérique.

Un remède spécifique à l'intoxication diphtérique était ainsi mis expérimentalement en évidence. Restait à le préparer, à l'appliquer au traitement de la diphtérie, à préciser les conditions optima de cette application. Émile Roux s'y employa sur l'heure. Au laboratoire, avec la collaboration de Louis Martin, avec celle aussi, prématurément interrompue, de Louis Momont, il s'ingénia à obtenir, en grande quantité, le poison diphtérique nécessaire à l'immunisation par accoutumance des animaux. Avec le précieux concours de son Collègue et ami Edmond Nocard, d'Alfort, il établit la technique de cette immunisation pour le cheval qui apparut, de suite, comme l'animal de choix pour une production abondante du nouveau remède.

En possession du *sérum antidiphtérique* ainsi obtenu, Émile Roux, assisté de Louis Martin et de Chaillou, commença, le 1er février 1894, à traiter les enfants diphtériques et, à l'automne de cette même année, Roux et ses collaborateurs présentèrent au *Congrès de Budapest* la Communication mémorable qui donna vraiment à la sérothérapie antidiphtérique, son essor. Les résultats apportés dans cette Communication : 300 cas de diphtérie traités par le sérum renfermant l'antitoxine spécifique, avec 25 % de mortalité au lieu de 50 % chez les non traités placés dans des conditions identiques, entraînèrent bientôt la conviction de la plupart des cliniciens et l'usage du sérum antidiphtérique pénétra, dès 1895, dans la pratique courante ([5]). Dans la suite, grâce aux perfectionnements apportés dans la préparation du sérum antidiphtérique, en particulier par l'emploi de l'anatoxine et des substances adjuvantes ([6]) pour l'hyper-

([5]) E. Roux, L. Martin et A. Chaillou, *Ann. Inst. Pasteur*, 8, 1894, p. 640.

([6]) *Voir* notre Note princeps, *Comptes rendus*, 181, 1925, p. 157, etc.

immunisation des chevaux, grâce également aux améliorations de la technique de la sérothérapie au lit du malade, la mortalité s'abaissa à 15 et même à 10 %.

Cependant, si la sérothérapie abaissait dans des proportions plus ou moins fortes la mortalité, son influence sur la morbidité diphtérique devait bientôt se révéler très réduite sinon nulle. Il fallait chercher à résoudre d'une autre façon le problème de la prévention de la diphtérie.

En réalité, seule une *méthode de vaccination spécifique*, capable de conférer une immunité active, solide, durable, pouvait entraîner la diminution croissante de la morbidité et amener la disparition progressive de cette maladie épidémique encore si redoutée du public. En fait, le problème de la prophylaxie de la diphtérie ne fut vraiment résolu que grâce à la méthode de vaccination au moyen de l'*anatoxine diphtérique* mise en évidence en 1923 [7]. L'application généralisée de cette méthode, dans le monde entier et ses résultats devaient affirmer davantage encore l'*importance capitale de la découverte de la toxine diphtérique faite par Émile Roux et Alexandre Yersin* en 1888.

Cette méthode et ses résultats, nous les examinerons dans de prochaines publications. Ce sera, pour nous, l'occasion renouvelée et la façon la meilleure, d'honorer la mémoire d'Émile Roux.

M. **Joseph Pérès** fait hommage à l'Académie d'un Ouvrage de M. Adrien Mondiéz intitulé : *Cours de Physique industrielle*. Tome I. *Écoulement des fluides à travers les orifices, tuyères et conduites, cheminées, ventilateurs, appareils à jet, transmission de la chaleur;* deuxième édition pour laquelle il a écrit une *Préface*.

Les Ouvrages suivants sont présentés :

par M. **Albert Caquot** : *Résistance des matériaux théorique et expérimentale*, par Robert L'Hermite. Tome I. *Théorie de l'élasticité et des structures élastiques;*

par M. **Pierre-Paul Grassé** : Encyclopédie entomologique. XXVII. *Catalogue illustré des Lucanides du Globe*, par MM. Robert Didier et Eugène Séguy. *Texte* et *Atlas*.

COMMISSIONS.

Par la majorité des suffrages, MM. **Émile Borel**, **Joseph Pérès**, **André Danjon**, pour la Division des Sciences mathématiques; **Maurice Caullery**, **Maurice Javillier**, **Robert Courrier**, pour la Division des Sciences physiques,

[7] G. Ramon, *Comptes rendus*, 173, 1923, p. 1338.

sont élus Membres de la Commission qui, sous la présidence de M. le Président de l'Académie, dressera une liste de candidats à la place d'Associé étranger, vacante par le décès de M. *Serge Winogradsky*.

CORRESPONDANCE.

Le Comité du Jubilé scientifique de M. **Louis Fage** fait hommage à l'Académie, pour ses Archives, de la Médaille gravée à l'effigie de celui-ci à cette occasion par R. Cochet.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Gouvernement général de l'Afrique Équatoriale Française. Carte géologique de reconnaissance à l'échelle du 1/500 000e. *Feuilles Berbérati Est* et *Ouest* et *Notices explicatives*, par Georges et Jean Gérard.

2° *Les conquêtes de la pensée scientifique*, par Gilbert Cahen.

3° Université de Paris. *Les Conférences du Palais de la Découverte*. Série A, nos 172, 173, 175, 178-181. Série D, nos 16, 20, 21.

ALGÈBRE. — *Sur les correspondances multivoques*. Note de M. **Georges Kurepa**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

L'auteur démontre une proposition concernant des correspondances multivoques (*cf.* le lemme ci-dessous) et en fait l'emploi, d'une part, pour démontrer un théorème d'équivalence général (*cf.* théorème 1) généralisant celui de Schrœder-Bernstein; d'autre part, il énonce une autre application du lemme et qui concerne l'ensemble des faces d'un simplexe quelconque (théorème 2).

Si par un procédé f on fait correspondre à tout $x \in A$ un ensemble $f(x)$ contenant r points de manière qu'à chaque point $y \in fA = \bigcup_x f(x)(x \in A)$ correspond par le procédé inverse f^{-1}, l'ensemble $f^{-1}(y)$ contenant s points, on dira que f est une transformation du type (r, s) ou une (r, s)-transformation de l'ensemble A; évidemment, r, s sont deux nombres cardinaux > 0, distincts ou non. Par exemple si A est l'ensemble des sommets d'un tétraèdre T et que, pour $x \in A$, $f(x)$ désigne l'ensemble des arêtes de T issues de x, f est une transformation du type (3.2).

Lemme. — *f étant une (r, s)-transformation de l'ensemble non vide* A

$$rkA = skfA, \quad \text{où} \quad fA = \bigcup_x f(x)\,(x \in A) \quad (1). \tag{1}$$

(1) kX désigne le nombre cardinal de X.

Si A, r, s *sont finis et* $\neq 0$, *alors les trois relations* $r \lesseqgtr s$ *équivalent respectivement aux relations* $k\mathrm{A} \gtreqless kf\mathrm{A}$.

D'une façon générale, soit A *un ensemble non vide; soit, pour tout* $x \in \mathrm{A}$, $f(x)$ *un ensemble tel que* $kf(x) \succeq r > 0$ *et que, pour* $y \in f\mathrm{A}$, $0 < kf^{-1}(y) \preceq s$ (²); alors $rk\mathrm{A} \succeq skf\mathrm{A}$.

Tout d'abord, on peut supposer que les ensembles A, fA soient sans point commun. Désignons, pour $x \in \mathrm{A}$, par A_x le système des ensembles $\{x, x'\}$ $(x' \in f(x))$.

Aux points distincts x de A correspondent ainsi des ensembles disjoints A_x avec $k\mathrm{A}_x \succeq r$; leur réunion $\bigcup_x \mathrm{A}_x (x \in \mathrm{A})$ a donc la puissance $\succeq rk\mathrm{A}$. Or, si à chaque $y \in f\mathrm{A}$ nous associons le système B_y des ensembles $\{y, y'\}$ $(y' \in f^{-1}(y))$, on se rend compte que les B_y $(y \in f\mathrm{A})$ sont deux à deux disjoints, que $k\mathrm{B}_y \preceq s$ et que $\bigcup \mathrm{A}_x = \bigcup \mathrm{B}_y (x \in \mathrm{A}, y \in f\mathrm{A})$.

En y passant aux cardinaux, on obtient (1) du moment que f est du type (r, s). Le reste du lemme s'ensuit facilement.

Les applications du lemme précédent sont nombreuses.

Par exemple, soit $n > 0$ un entier; en posant $\mathfrak{I}(n) = \{0, 1, \ldots, n-1\}$, soit $r \in \mathfrak{I}(n)$; en désignant par A_r la famille des $\mathrm{X} \subseteq \mathfrak{I}(n)$ vérifiant $k\mathrm{X} = r$, soit, pour chaque $x \in \mathrm{A}_r$, $f(x)$ la famille des $\mathrm{Y} \subseteq \mathfrak{I}(n)$ vérifiant $k(\mathrm{Y} - \mathrm{X}) = 1$, $\mathrm{X} \subset \mathrm{Y}$; alors f est une correspondance du type $(n-r, r+1)$ et la formule (1) jointe à $k\mathrm{A}_r = \binom{n}{r}$, $kf\mathrm{A}_r = \binom{n}{r+1}$ entraîne la formule bien connue $\binom{n}{r}(n-r) = (r+1)\binom{n}{r+1}$ $(r \in \mathfrak{I}(n))$.

Théorème 1. — *Soient* (A, B) *et* (r, s) *une paire ordonnée d'ensembles non vides et une paire ordonnée de cardinaux* $\neq 0$ *respectivement; s'il existe une* (r, s)-*transformation*, f, *de* A *en* B *et une* (r, s)-*transformation*, g, *de* B *en* A, *alors nécessairement* $k\mathrm{A} = k\mathrm{B}$; *si l'un des ensembles* A, B *est fini, l'autre l'est aussi et l'on a* $r = s$.

Dans le cas $r = 1 = s$, le théorème se réduit au théorème d'équivalence de Schroeder-Bernstein.

En effet, d'après le lemme

$$rk\mathrm{A} = skf\mathrm{A} \preceq skB \tag{2}$$

puisque $f\mathrm{A} \subseteq \mathrm{B}$; d'une façon analogue

$$rk\mathrm{B} \preceq sk\mathrm{A}. \tag{3}$$

Puisque $\operatorname{Sup}\{r, s\} \preceq \operatorname{Inf}\{k\mathrm{A}, k\mathrm{B}\}$ on en déduit que pour des A, B infinis on a $rk\mathrm{A} = k\mathrm{A} = sk\mathrm{A}$, $rk\mathrm{B} = k\mathrm{B} = sk\mathrm{B}$, ce qui en vertu de (2), (3)

(²) Dans ce cas on peut dire que f est une $(\succeq r, \preceq s)$-transformation de A.

entraîne $kA = kB$. On se rend également compte que si A est fini (infini) B l'est aussi; et vice versa. En multipliant dans le cas de A, B finis les relations (2), (3) et en divisant le résultat par kA, kB, on en déduit $r = s$ ce qui, vu (2) (3) prouve que dans ce cas aussi $kA = kB$.

Comme application du lemme on peut prouver aussi le théorème suivant sur les polytopes :

THÉORÈME 2. — *Considérons : un simplexe S_n à n dimensions et l'ensemble $P[n+1]$ de toutes ses « faces » : $n+1$ sommets, $\binom{n+1}{2}$ arêtes, $\binom{n+1}{3}$ faces à deux dimensions, etc.; considérons une antichaine quelconque A de $P(n+1)$, c'est-à-dire un ensemble de « faces » deux à deux non incidentes; pour que l'antichaine A soit non prolongeable et possède un nombre maximun de termes, il faut et il suffit que tous les éléments de A soient d'une même dimension, à savoir $[n+1/2]-1$ si n est impair et $n/2-1$ ou $n/2$ si n est pair, (comme illustration, l'on peut considérer le cas du tétraèdre ordinaire : $n=3$).*

La démonstration du théorème 2 paraîtra ailleurs.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur les théorèmes d'Abel et de Tauber pour des séries entières à n variables.* Note de M. **GIDEON PEYSER**, présentée par M. Paul Montel.

Pour généraliser le théorème d'Abel, nous considérons les séries

$$\sum_{p_1,\ldots,p_n=0}^{\infty} A_{p_1,\ldots,p_n}$$

que nous conviendrons de désigner par $T(i_1, \ldots, i_n)$, où $(i_1, \ldots, i_n)$ est une permutation de $(1, \ldots, n)$, le terme $A_{p_1,\ldots,p_n}$ vient avant le terme $A_{p'_1,\ldots,p'_n}$ quand : *a.* $p_1+\ldots+p_n < p'_1+\ldots+p'_n$ ou *b.* $p_1+\ldots+p_n = p'_1+\ldots+p'_n$ et $p_{i_1}=p'_{i_1}\ldots p_{i_{k-1}}=p'_{i_{k-1}}$; $p_{i_k}<p'_{i_k}$.

THÉORÈME. — *Étant donné une série $\Sigma A_{p_1,\ldots,p_n}$ qui converge vers la somme S quand elle est écrite dans un certain ordre $T(i_1, \ldots, i_n)$,*

$$f(z_1, \ldots, z_n) \equiv \Sigma A_{p_1,\ldots,p_n} z_1^{p_1}\ldots z_n^{p_n}$$

tend vers S si $z_i \to 1$ sur un chemin (ou ensemble de points) satisfaisant à

$$(2)\quad \begin{cases} \text{I.} & |z_i|<1, \\ \text{II.} & \dfrac{|z_i-z_j|}{(1-|z_1|)\ldots(1-|z_n|)} < M < \infty \qquad (i, j = 1, \ldots, n), \\ \text{III.} & \dfrac{|1-z_1|}{1-|z_1|} < K < \infty. \end{cases}$$

(3) Il est utile de comparer le théorème 1 à un théorème de D. König (*Fund. Math.*, 8, 1926, p. 114-134).

La condition (2) est la meilleure possible au sens suivant :

THÉORÈME. — *Étant donné un chemin $z_i \to 1$ satisfaisant aux conditions*

$$\overline{\lim_{z_i \to 1}} \frac{|z_1 - z_2| + \ldots + |z_i - z_j| + \ldots + |z_{n-1} - z_n|}{(1 - |z_1|) \ldots (1 - |z_n|)} = \infty,$$

$$\frac{|1 - z_i|}{1 - |z_i|} < M < \infty \qquad (i = 1, 2, \ldots, n),$$

il existe une série $\Sigma A_{p_1, \ldots, p_n}$ *qui converge vers la somme* S *quand elle est écrite dans un certain ordre* $T(i_1, \ldots, i_n)$ *[l'ordre dépend de la partie de* (3) *qui n'est pas bornée], mais*

$$\overline{\lim_{z_i \to 1}} |\Sigma A_{p_1, \ldots, p_n} z_1^{p_1} \ldots z_n^{p_n}| \neq |S|.$$

Les théorèmes de Tauber peuvent être généralisés comme suit :

THÉORÈME. — *Si* $\sum_{p_1 + \ldots + p_n = k} |A_{p_1, \ldots, p_n}| = o(1)$ *quand* $k \to \infty$ *et étant donné un chemin* $z_i \to 1$ *satisfaisant à*

$$(5) \quad \begin{cases} \text{I.} & |z_i| < 1, \\ \text{II.} & \dfrac{|z_i - z_j|}{(1 - |z_i|)(1 - |z_j|)} < M < \infty \qquad (i, j = 1, \ldots, n), \end{cases}$$

on a

$$f(z_1, z_1, \ldots, z_1) - f(z_1, z_2, \ldots, z_n) \equiv \Sigma A_{p_1, \ldots, p_n} z_1^{p_1 + \ldots + p_n} - \Sigma A_{p_1, \ldots, p_n} z_1^{p_1}, \ldots, z_n^{p_n} \to 0.$$

THÉORÈME. — *Si* $\sum_{p_1 + \ldots + p_n = k} |A_{p_1, \ldots, p_n}| = o(1)$ *pour* $k \to \infty$ *et* $\sum_{p_1 + \ldots + p_n = k} A_{p_1, \ldots, p_n} = O(1/k)$ *pour* $k \to \infty$ *et si* $f(z_1, \ldots, z_n) \to s$ *quand* $z_i \to 1$ *sur un chemin satisfaisant à la condition* (3), *et*

a. $$\frac{|1 - z_1|}{1 - |z_1|} < M < \infty \quad \text{quand} \quad z_i \to 1$$

ou b. $z_1 \to 1$ *sur un chemin régulier à l'intérieur du cercle-unité;*

ou c. $z_1 \to 1$ *sur un arc, à l'intérieur du cercle-unité, pour lequel l'ordonnée est une fonction monotone univalente de l'abscisse, on a* $\Sigma A_{p_1, \ldots, p_n} = S$.

THÉORÈME. — *Si*

$$\sum_{p_1 + \ldots + p_n = k} |A_{p_1, \ldots, p_n}| = o(1) \quad \textit{pour } k \to \infty \quad \textit{et} \quad \sum_{p_1 + \ldots + p_n = k} A_{p_1, \ldots, p_n} = O\left(\frac{1}{k}\right) \quad \textit{pour } k \to \infty$$

et si $f(z_1, \ldots, z_n) \to S$ *quand* $z_i \to 1$ *sur un chemin donné satisfaisant à la condition* (3), *et* Z_1 *est réel, on a* $\Sigma A_{p_1, \ldots, p_n} = S$.

La condition (5) ne peut pas être remplacée par les deux conditions suivantes qui ensemble sont un peu plus faibles

$$\sum_{p_1 + \ldots + p_n = k} A_{p_1, \ldots, p_n} = o(1), \qquad A_{p_1, \ldots, p_n} = o(1).$$

On peut le montrer par l'exemple suivant :

$$f(x, y) = \frac{x^2}{1} - \frac{y^2}{1} + \ldots + \frac{x^{3n-1}}{n} + \ldots + \frac{x^{2n}y^{n-1}}{n} - \frac{x^{n-1}y^{2n}}{n} - \ldots - \frac{y^{3n-1}}{n} + \ldots$$

sur le chemin $(x, y) \to 1$ satisfaisant à $(x-y)/(1-x)(1-y) = 1$ x, y réels; $f(x, y) \to 2/q$ tandis que $f(x, x) \equiv 0$ et $f(1, 1) = 0$.

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Sur quelques points de la théorie des processus de Markoff presque sûrement continus dans un intervalle.* Note de M. **Aimé Fuchs**, présentée par M. Émile Borel.

Nous allons étudier une classe de processus stochastiques (pr. st.) réels de Markoff où le hasard intervient d'une façon permanente. Soit $X(t)$, $t \in (-\infty, +\infty)$ la fonction aléatoire (f. a.) réelle qui décrit un tel processus et

$$F(t, x; \tau, \xi) = P\{X(\tau) < \xi \mid X(t) = x\} \qquad (t < \tau),$$

la fonction de répartition conditionnelle ou de passage.

Considérons un intervalle fini (T_0, T_1), $T_0 < T_1$, de valeurs de t et partageons-le en n intervalles partiels par des points de subdivision t_i. Soit $T_0 = t_0 < t_1 < \ldots < t_{n-1} < t_n = T_1$ ce partage et posons $(t_{j-1}, t_j) = I_{nj}$ $(j = 1, \ldots, n)$. On rendra le partage de plus en plus fin en ajoutant des points de subdivision à ceux déjà existants.

Définition. — On dit qu'une f. a. réelle $X(t)$ est p. s. continue dans l'intervalle $(T_0 . T_1)$ si à tout couple de nombres positifs ε, η on peut faire correspondre un nombre positif $h(\varepsilon, \eta)$ tel que si $N_0(\varepsilon, \eta)$ est un entier suffisamment grand pour que

$$\operatorname*{Max}_{j=1}^{N_0} (t_j - t_{j-1}) < h(\varepsilon, \eta),$$

on ait, pour tout entier $n > N_0$,

$$\sum_{j=1}^{n} P\left\{\sup_{t \in I_{nj}} |X(t) - X(t_{j-1})| > \varepsilon\right\} < \eta.$$

Théorème 1. — *Pour tout pr. st. réel de Markoff p. s. continu dans l'intervalle* (T_0, T_1), *les coefficients* $a(t, x)$ *et* $b(t, x)$ *de Feller* (1) *qui entrent dans l'équation de la diffusion existent presque partout, c'est-à-dire que l'on a, pour tout* $\varepsilon > 0$

$$\lim_{\Delta t \searrow 0} \frac{1}{\Delta t} \int_{|z| \leq \varepsilon} z \, d_z F(t, x; t + \Delta t, x + z) = b(t, x) \qquad b(t, x) \text{ fini},$$

$$\lim_{\Delta t \searrow 0} \frac{1}{\Delta t} \int_{|z| \leq \varepsilon} z^2 \, d_z F(t, x; t + \Delta t, x + z) = a(t, x) \geq 0 \qquad a(t, x) \text{ fini},$$

et ceci pour tout $t \in (T_0, T_1) - A$, $\text{mes}_B(A) = 0$ *et tout* $x \in (-\infty, +\infty)$.

(1) *Math. Ann.*, 113, 1937, p. 33.

Notons que dans le cas des processus homogènes dans le temps, ces coefficients sont indépendants de t et existent donc partout et non plus seulement presque partout. Nous dirons que les pr. st. réels de Markoff p. s. continus dans l'intervalle (T_0, T_1) et pour lesquels les coefficients $a(t, x)$ et $b(t, x)$ existent partout satisfont à l'hypothèse (H).

THÉORÈME 2. — *Tout pr. st. réel de Markoff p. s. continu dans l'intervalle* (T_0, T_1), *qui satisfait à l'hypothèse* (H) *et pour lequel* $a(t, x) > \varepsilon$, ε *positif arbitrairement petit, peut être décrit, dans cet intervalle, par l'équation différentielle stochastique,*

$$dX(t) = b[t, X(t)]\,dt + \Xi\sqrt{a[t, X(t)]\,dt} \qquad (dt > 0), \tag{1}$$

où Ξ *est une variable aléatoire laplacienne réduite.*

Cette équation a été étudiée par Ito (2). Le déplacement infinitésimal $dX(t)$ résulte donc de la superposition d'un déplacement de vitesse $b[t, X(t)]$ et d'un mouvement laplacien d'espérance mathématique nulle et d'écart type $\sqrt{a[t, X(t)]\,dt}$.

Remarque. — Dans le cas des processus additifs satisfaisant aux hypothèses du théorème 2, l'équation (1) devient

$$dX(t) = b(t)\,dt + \Xi\sqrt{a(t)\,dt}. \tag{2}$$

P. Lévy (3) a montré que, sous la seule hypothèse de la continuité p. s. dans un intervalle (T_0, T_1) un processus additif peut être décrit, dans cet intervalle, par l'équation

$$dX(t) = dB(t) + \Xi\sqrt{dA(t)}, \tag{3}$$

Ξ étant toujours une variable aléatoire laplacienne réduite, $A(t)$ et $B(t)$ étant deux fonctions continues, la première étant en outre non décroissante. Mais pour obtenir la forme (2), la seule hypothèse de continuité p. s. dans l'intervalle (T_0, T_1) ne suffit pas. Il faut en outre faire l'hypothèse (H) qui apparaît comme une sorte d'hypothèse de continuité absolue.

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Mouvement oscillatoire avec viscosité et inertie; cas des amplitudes finies.* Note de M. **Jacques Valensi** et Mlle **Claire Clarion**, présentée par M. Joseph Pérès.

Des relations analogues à celles précédemment établies pour les oscillations libres d'une sphère régissent le mouvement oscillatoire libre d'une colonne liquide dans un tube en U. Le coefficient des termes non linéaires contient le facteur $\nu^{-1/4}$ qui correspond à l'intervention du frottement turbulent dans la couche limite. La turbulence avait été précédemment mise en évidence par l'expérience.

(2) *Memoirs of the amer. math. Soc.*, n° 4.

(3) *Théorie de l'addition des variables aléatoires*, 1937, p. 166.

Ainsi qu'il a été montré précédemment par l'expérience ([1]) le mouvement du ménisque d'une colonne liquide pesante et visqueuse en oscillation libre dans un tube en U est non linéaire en général lorsque le paramètre de similitude $\mathcal{V}=(R^2\omega_p/\nu)$ est supérieur à 80. Mais l'amplitude des oscillations tendant vers zéro, le mouvement devient linéaire. Dans ce dernier cas l'expérience montre que la pulsation devient très sensiblement égale à $\omega_p=(\sqrt{2g/l})$, tandis que le facteur d'amortissement λ est bien représenté par l'expression $\lambda=(1/\sqrt{2})\mathcal{V}^{-1/2}\omega_p$.

Il est facile de retrouver théoriquement cette expression à partir des équations de Navier linéarisées. On peut dès lors remarquer que si λ^2/ω_p^2 est négligeable devant 1, condition toujours vérifiée lorsque $\mathcal{V}$ est supérieur à 80, le mouvement du ménisque satisfait l'équation différentielle

$$\rho l\frac{d^2x}{dt^2}+f_1\frac{dx}{dt}+2\rho gx=0, \tag{1}$$

avec x l'élongation, t le temps et $f_1=\sqrt{2}\,\rho l\omega_p\mathcal{V}^{-1/2}$.

Dans le cas d'oscillation d'amplitude finie, les expériences montrent que pour un $\mathcal{V}$ et un tube de rayon intérieur R donné, le quotient

$$\theta_n=\frac{(A_n-A_{n+1})}{(x_n-x_{n+1})},\qquad \text{avec}\qquad A_n=\frac{x_n}{x_{n+1}}.$$

(x_n et x_{n+1} étant deux élongations maxima successives d'un même côté), est indépendant de n. En même temps on constate que la période demeure constante.

Il y a lieu de penser dans ces conditions en se basant sur les calculs de Kryloff et Bogoliuboff ([2]), et par analogie avec le cas déjà traité des oscillations amorties d'une sphère dans un fluide visqueux ([3]) que dans le cas d'oscillations finies, l'équation différentielle représentant très approximativement les phénomènes réels sera obtenue en ajoutant au premier membre de l'équation (1) un terme supplémentaire $f_2(dx/dt)|(dx/dt)|$.

L'intégration approchée de l'équation ainsi modifiée qui est permise parce que λ^2/ω_p^2 est très petit devant 1, permet de trouver par comparaison avec l'expérience l'expression semi-empirique de f_2 qui s'écrit

$$f_2\cong 0{,}0066\frac{\rho l}{R}\mathcal{V}^{-\frac{1}{4}}.$$

([1]) *Comptes rendus*, **230**, 1950, p. 1926.

([2]) MINORSKY, *Introduction to non linear mechanics*, p. 186. (J. W. Edwards, Ann Arbor, 1947.)

([3]) *Comptes rendus*, **235**, 1952, p. 1097.

D'ailleurs l'intégration numérique effectuée à l'aide de tables ([4]) de l'équation (1) modifiée montre que les expressions obtenues pour les élongations maxima successives d'après Kryloff et Bogoliuboff sont en général approchées avec une erreur relative au plus égale à 1/300.

Il est commode pour effectuer l'intégration numérique de mettre l'équation sous la forme

$$\frac{d^2u}{d\tau^2} + 2\frac{\lambda}{\omega_p}\frac{du}{d\tau} + \frac{1}{2}\frac{du}{d\tau}\left|\frac{du}{d\tau}\right| + u = 0, \tag{2}$$

après le changement de variables

$$u = \frac{2f_2}{\rho l}x, \qquad \tau = \sqrt{\frac{2g}{l}}\,t,$$

Le tableau ci-dessous effectue la comparaison des modules des termes de l'équation (1) modifiée, aux temps $t = 0$, T, 2T.

v.	Amplitude initiale (x_0 cm).	Module des termes extrêmes.	Module du terme en f_1.	Module du terme en f_2 $t = 0$.	$t = T$.	$t = 2T$.
74,3	10,1	16	3,1	0,54	0,18	0,04
100,4	10,1	9,8	1,5	0,53	0,19	0,08
267,8	10,1	13,8	1,2	0,47	0,24	0,13
396,5	10,3	16,2	1,2	0,37	0,22	0,13
480	9,7	23,7	1,6	0,52	0,32	0,20

Le troisième terme de cette équation rend compte de la turbulence dans la couche limite déjà mise en évidence expérimentalement ([5]), ([6]).

La présente Note généralise les résultats obtenus pour la sphère (*loc. cit.*).

HYDRODYNAMIQUE. — *Sur l'effet d'inertie des sillages des cylindres circulaires se déplaçant dans l'eau d'un mouvement uniformément accéléré.* Note (*) de M. **Jean Luneau**, présentée par M. Joseph Pérès.

J'ai exposé dans deux précédentes Notes ([1]) le principe de la méthode que j'ai utilisée pour étudier l'influence de l'accélération sur la résistance au mouvement de corps se déplaçant dans l'eau d'un mouvement uniformément accéléré.

([4]) W. E. Milne, *Tables of damped vibrations*. University of Oregon Publication, 1, n° 1, 1929.

([5]) *Comptes rendus*, **226**, 1948, p. 554.

([6]) *Comptes rendus*, **230**, 1950, p. 2002.

(*) **Séance du 12 octobre 1953.**

([1]) *Comptes rendus*, **227**, 1948, p. 823 et **229**, 1949, p. 927.

La présente Note a pour objet de rendre compte des résultats obtenus avec une série de cylindres circulaires dont la traînée en mouvement accéléré a été enregistrée de façon instantanée et continue au cours du déplacement.

Pour chaque série d'essais en mouvement accéléré, j'ai réalisé, dans des conditions identiques, des mesures de traînées en mouvement uniforme pour une gamme de vitesses correspondant à celles qui sont atteintes au cours du mouvement accéléré. J'ai ainsi pu comparer, dans les conditions les meilleures, les traînées enregistrées en mouvement accéléré et celles que l'on peut calculer à partir des coefficients C_x pour une même vitesse du corps en mouvement uniforme.

Cette étude comparative a mis en évidence la complexité de l'influence de l'accélération sur la traînée des cylindres circulaires : cette influence ne se manifeste pas seulement par un simple effet d'inertie sur le sillage du corps, mais elle se traduit aussi par des modifications aux régimes d'écoulement du fluide qui se succèdent autour de l'obstacle lorsque la vitesse de déplacement croît depuis une valeur nulle jusqu'à une valeur de quelques mètres par seconde.

Pour interpréter les résultats obtenus, il a été nécessaire de classer les courbes enregistrées en plusieurs catégories, correspondant à des régimes d'écoulement différents.

1. *Sillages stables.* — Pour certains diamètres de cylindres et certaines valeurs de la vitesse, les coefficients C_x obtenus en mouvement uniforme sont restés remarquablement constants (VD/ν compris entre 10^3 et 10^5). Les essais correspondent à un régime d'écoulement stable, à tourbillons alternés.

Dans ces conditions, l'influence de l'accélération se réduit à un effet d'inertie sur le sillage : l'écart entre la traînée enregistrée en mouvement accéléré et la traînée calculée à partir de la valeur du C_x en mouvement uniforme reste sensiblement constant pour un même cylindre au cours du mouvement. Toutefois les mesures conduisent, suivant les courbes, à deux valeurs différentes pour le sillage entraîné :

a. Sillage court : l'accroissement de traînée dû à l'accélération conduit à une inertie du sillage correspondant sensiblement aux 3/2 de l'inertie du volume d'eau déplacé par le cylindre.

b. Sillage long : l'accroissement de traînée dû à l'accélération est nettement plus grand que dans le cas précédent et il est relativement d'autant plus considérable que le diamètre du cylindre est plus faible.

Il semble qu'une partie de la rue de tourbillons alternés, d'autant plus importante que le diamètre est plus faible, soit soumise à l'effet de l'accélération.

Diamètre des cylindres (mm).	$k = \frac{\text{Inertie du sillage}}{\text{Inertie de l'eau déplacée}}$.	Diamètre des cylindres (mm).	$k = \frac{\text{Inertie du sillage}}{\text{Inertie de l'eau déplacée}}$.
150.........	1,6 à 1,7	50.........	4 à 6
120.........	1,8 à 2	30.........	6 à 8
100.........	2 à 2,5	18.........	10 à 13
70.........	3 à 3,5	10.........	jusqu'à 20

Le tableau ci-dessus correspond à des essais effectués à la température de 10°. Le « sillage long » paraît d'autant moins important et d'autant moins stable que la température de l'eau est plus élevée (diminution de la viscosité cinématique ν).

2. *Sillages instables.* — Pour les nombres de Reynolds petits ($VD/\nu < 5.10^3$) ou assez élevés ($VD/\nu > 10^5$), les coefficients C_x obtenus en mouvement uniforme varient rapidement avec la vitesse de déplacement. Le régime d'écoulement du fluide autour de l'obstacle évolue.

a. Pour les cylindres de plus faibles diamètres et des vitesses relativement petites, le coefficient de traînée en mouvement uniforme diminue d'abord puis augmente légèrement quand la vitesse croît. La traînée mesurée en mouvement accéléré est alors inférieure, pour une même vitesse, à la traînée en mouvement uniforme.

b. Pour les cylindres de plus grands diamètres et les plus grandes vitesses réalisées, le coefficient C_x en mouvement uniforme diminue très rapidement pour atteindre une valeur qui n'est plus sensiblement que la moitié de sa valeur primitive.

Les parties de courbes correspondant à ce domaine transitoire enregistrées en mouvement accéléré mettent nettement en évidence cette rapide décroissance du C_x dû à un changement de régime : la traînée subit de brusques variations et sur certaines courbes elle diminue sensiblement alors que la vitesse continue à augmenter.

Toutefois, les phénomènes n'étant nullement reproductibles dans ce domaine transitoire et les courbes de traînées enregistrées dans des conditions identiques présentant de notables écarts, il est difficile de dégager quelle peut être l'influence de l'accélération sur le changement de régime.

HYDRAULIQUE. — *Étude expérimentale de la méthode chimique pour la mesure des débits.* Note (*) de MM. **Enzo Oscar Macagno** et **Luis Rovira**, présentée par M. Henri Villat.

Voici un résumé d'une étude du processus de la diffusion d'une veine liquide, formée par une solution saline concentrée, dans un canal.

(*) Séance du 28 octobre 1953.

D'abord, dix essais d'orientation, ont été faits dans une rigole de bois au laboratoire de la Faculté de San Juan (Argentine). Grâce à des filets colorés on a étudié qualitativement le processus de diffusion en fonction de divers paramètres. On a procédé ensuite à l'injection saline. On a prélevé des échantillons en diverses sections et dans le récipient de mesure des débits.

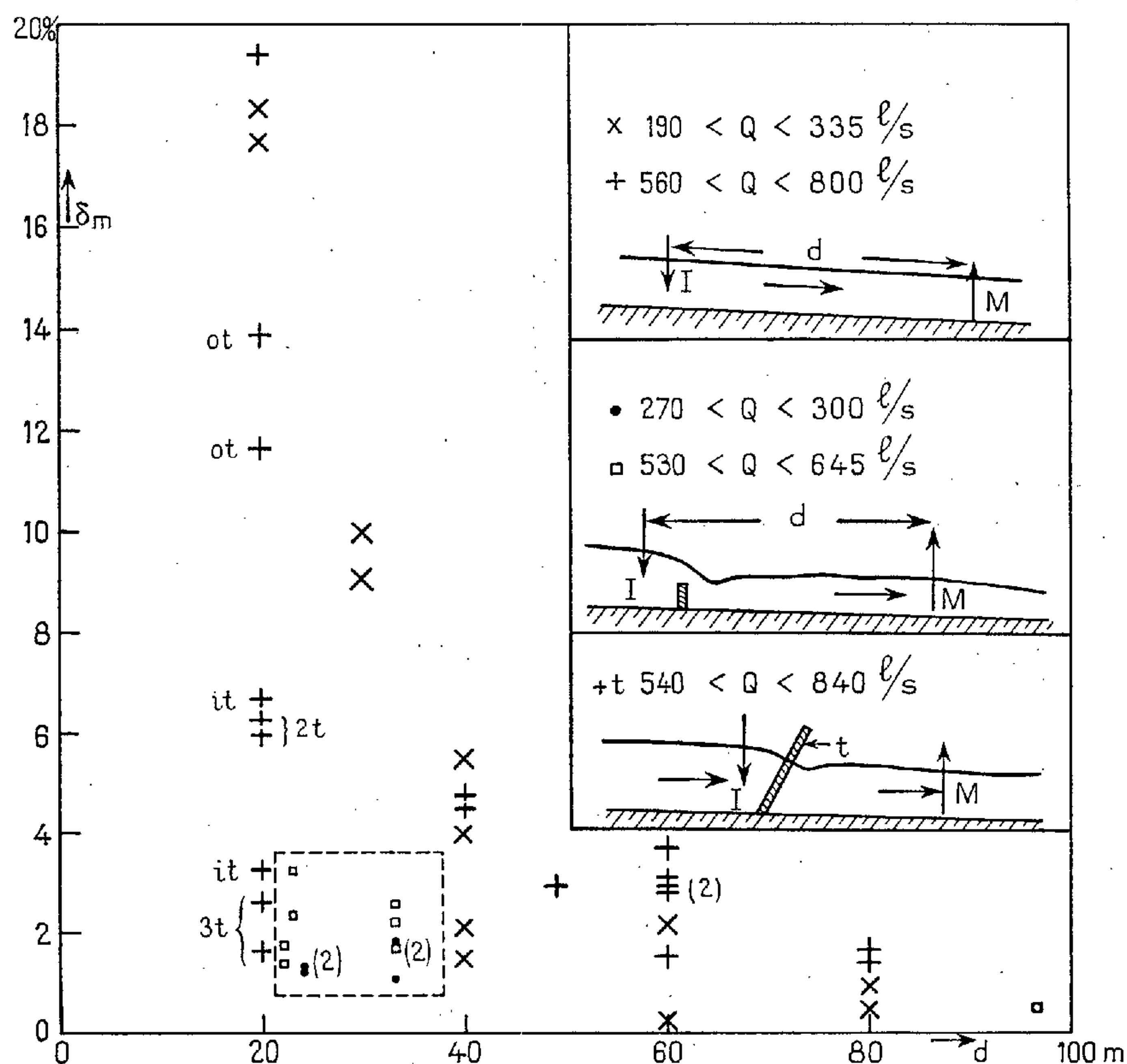


Fig. 1. — δ_m, déviation moyenne quadratique de la concentration; Q, débit; *d*, distance entre la section d'injection I et la section de prélèvement M; o*t*, pas d'obstacle; 1*t*, 2*t*, 3*t* : obstacles formés par 1, 3 planches.

Quarante six essais ont été réalisés sur un canal expérimental du Service d'Irrigation de la province de San Juan, utilisant pour l'injection un récipient de Mariotte, vérifié au laboratoire, mais dont le débit était mesuré volumétriquement au commencement et à la fin de chaque essai. L'installation était complexe à cause du caractère expérimental des opérations. Le prélèvement des échantillons était fait avec des siphons de caoutchouc en six points d'une section à l'aval de l'injection. A l'amont, on a prélevé des échantillons avant, pendant et après l'injection.

Pendant chaque essai on a fait plusieurs prélévements de temps en temps.

Pour étudier l'influence de la distance nous avons fait des prélèvements à des distances comprises entre 20 et 80 m à l'aval de l'injection.

Nous avons étudié aussi l'influence du ressaut hydraulique au pied d'une planche déversoir ainsi que celle d'une veine noyée ou superficielle. Au cours de certains essais nous avons étudié l'effet des obstacles placés dans le canal.

On a fait des jaugeages avec un moulinet pour le contrôle des débits.

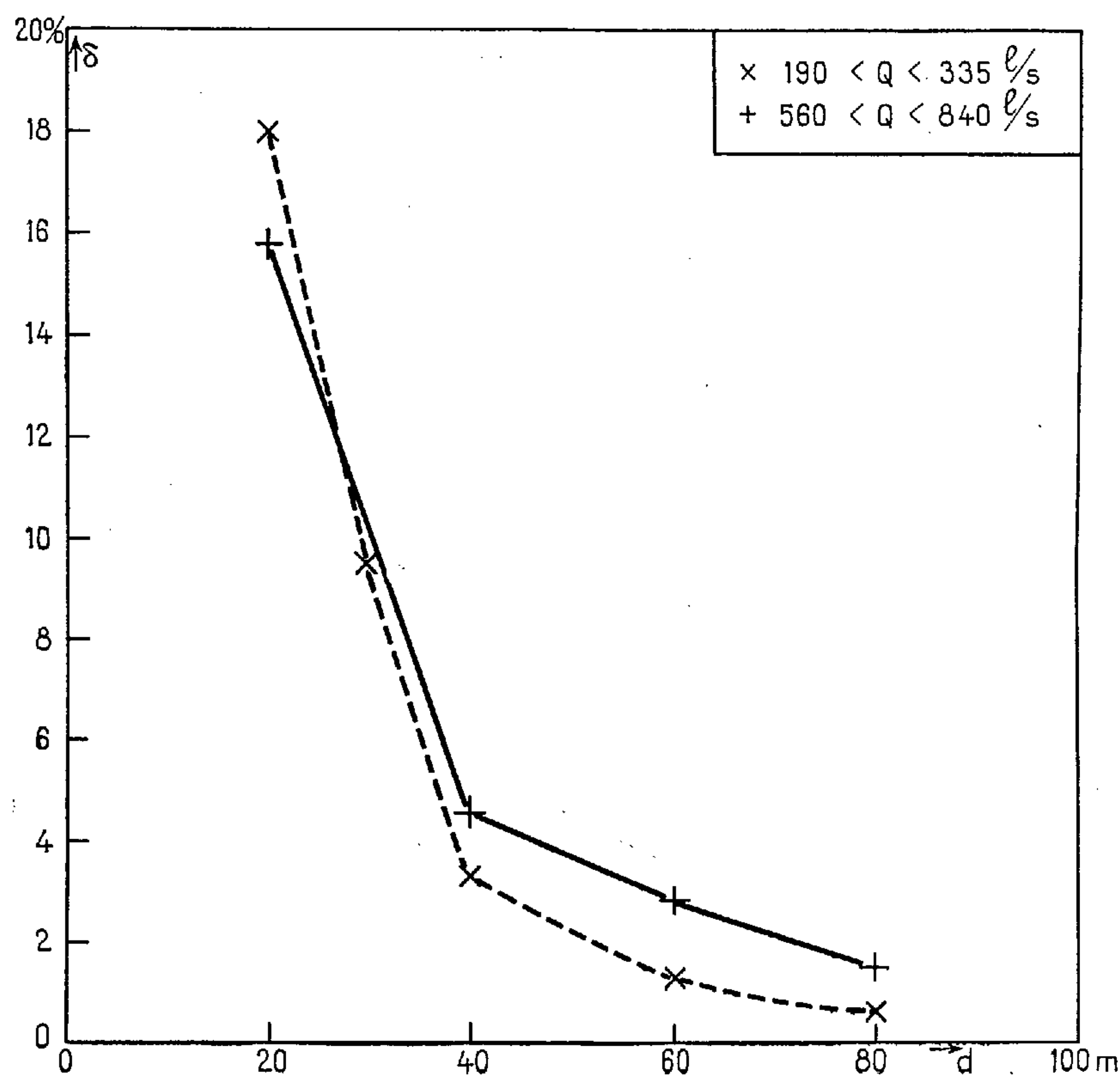


Fig. 2. — δ, valeur moyenne de δ_m pour chaque série d'essais-distance.

La figure 1 donne les résultats des essais. Pour chaque essai on a calculé la déviation moyenne quadratique δ_m de chaque groupe de six échantillons. On a considéré cette valeur comme indicatrice du processus d'homogénéisation.

Dans la figure 2 on a représenté les valeurs moyennes de δ_m pour chaque série d'essais, en fonction de la distance *d*, et on a tracé des courbes approximatives.

Nous avons trouvé une règle empirique sur le temps nécessaire à l'homogénéisation : il est approximativement le double du temps nécessaire à un flotteur pour aller de la section d'injection à celle de prélèvement.

CHRONOMÉTRIE. — *Perturbations apportées par une goupille de raquette flexible.* Note de M. **Raymond Chaléat**, présentée par M. Joseph Pérès.

1. L'influence d'une goupille de raquette flexible sur la durée d'oscillation du système balancier-spiral a été mentionnée par Grossmann (t. II, p. 154), mais il n'a pas cherché à évaluer la perturbation de période en fonction de la rigidité de la goupille. L'étude de ce problème généralise celui des goupilles de raquette résolu par M. Haag et que j'ai retrouvé en partant d'un point de vue plus étendu ([1]).

Lorsque le contact est établi entre la goupille g et le spiral, au point S de ce dernier, la goupille exerce en S une réaction R_1 de composantes X_1, Y_1 par rapport à un système d'axes fixes dont l'origine est au centre du balancier. Si l'on suppose que la goupille possède une section circulaire, c'est-à-dire qu'il n'y a pas de direction privilégiée pour la flexion, la goupille se déplace dans la direction de $-R_1$, dont l'angle polaire est γ. Si le point S est choisi de telle manière qu'aucun glissement ne soit possible entre la goupille et le spiral (ce qui est le plus avantageux du point de vue pratique), le point S décrit la même trajectoire que g. Soit d le déplacement de g sur sa trajectoire, compté à partir de sa position naturelle on a : $d = -kR_1$.

2. Les composantes X_1 et Y_1 sont définies par :

$$(1) \qquad 2X_1 = \frac{\partial V}{\partial \xi}, \qquad 2Y_1 = \frac{\partial V}{\partial \eta}$$

où V est la forme adjointe de la forme quadratique qui représente le double de l'énergie de déformation de la portion de spiral comprise entre le point d'encastrement extérieur A (piton) et S, et où ξ et η sont les translations du trièdre lié en S au spiral, évaluées à partir de la première approximation (forces d'encastrement sur l'axe réduites à un couple pur). J'appellerai r l'accroissement de l'angle polaire de la tangente en S sous l'action de la goupille. Les trois quantités ξ, η et r sont données par :

$$\begin{cases} \xi - ry = \varepsilon(\theta - \theta_1)(y - \beta) + d\cos\gamma, \\ \eta + rx = -\varepsilon(\theta - \theta_1)(x - \alpha) + d\sin\gamma, \end{cases}$$

où x, y sont les coordonnées de S, α, β, celles du centre de gravité de l'arc AS, ε le rapport de la longueur σ de cet arc à la longueur totale L du spiral, θ l'élongation du balancier, θ_1 la valeur de θ lorsque débute ou cesse le contact de g en S.

([1]) J. Haag, *Comptes rendus*, 190, 1931, p. 576; R. Chaléat, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 141.

A ces deux équations (2) il faut adjoindre la relation

$$(3) \qquad m\xi + n\eta + pr = 0$$

que l'on déduit du moment résultant N_1 de R_1 par rapport à l'axe : $N_1 = xY_1 - yX_1$ en associant aux variables $(y, -x, 1)$ les variables covariantes (m, n, p).

De $R_1 \cos\gamma = X_1$, $R_1 \sin\gamma = Y_1$ et $d = -kR_1$, on déduit $d\cos\gamma = kX_1$ et $d\sin\gamma = -kY_1$, en portant dans (2) et (3) on obtient, compte tenu de (1) un système linéaire qui permet de calculer, en particulier, la quantité r, donc le couple perturbateur : $\Gamma = \mathrm{EI}r/\mathrm{L}$ (E, module d'Young, I, moment d'inertie de la lame). On trouve ainsi : $r = \varepsilon(\theta - \theta_1)(\mathcal{H} - 1)\,\mathrm{F}$, en désignant par F la fraction

$$\mathrm{F} = \frac{1 - \dfrac{\mathcal{H}}{\mathcal{H}-1}\dfrac{k\mathrm{EI}}{\sigma\Delta}[(x-\alpha)^2 + (y-\beta)^2]}{1 + \mathcal{H}\dfrac{k\mathrm{EI}}{\sigma\Delta}[(x-\alpha^2) + (y-\beta^2) + (\lambda^2 - \alpha^2 + \mu^2 - \beta^2)] + \left(\dfrac{k\mathrm{EI}}{\sigma\Delta}\right)^2 \mathcal{H}\Delta}.$$

Dans cette expression, λ, μ, ν sont respectivement les moments d'inertie de l'arc AS par rapport à Ox et Oy et son produit d'inertie, Δ est la quantité $\Delta = (\lambda^2 - \alpha^2)(\mu^2 - \beta^2) - (\nu - \alpha\beta)^2$, et l'on a posé $\mathcal{H} = \mathrm{EI}/\sigma\mathrm{V}$.

3. Lorsque $\mathrm{F} = 1$, c'est-à-dire pour $k = 0$, on se trouve dans le cas d'une goupille infiniment rigide que l'on peut considérer comme parfaitement résolu [1]. Aussi : *Si* A_0 *est l'avance provoquée par une goupille infiniment rigide qui occuperait la même position que celle que prend la goupille flexible lorsqu'elle n'est pas fléchie, cette dernière introduit une avance égale à* $A_0\mathrm{F}$.

J'ai effectué les calculs complets de F, dans le cas particulier où l'arc AS est circulaire, on a alors $\mathrm{F} = (1 - k'a)/(1 + k'b + k'^2c)$, en posant $k' = k\mathrm{EI}/\mathrm{R}^3$ (R rayon de l'arc AS) et où a, b, c sont des coefficients numériques dépendant de l'angle au centre $\varphi = \widehat{\mathrm{AOS}}$ et qui prennent les valeurs suivantes, au voisinage de la valeur $\varphi = 150°$ qui correspond à l'absence de glissement :

φ	130°.	140°.	150°.	160°.	170°.
a	− 5,88	−4,28	−3,17	−2,42	−1,89
b	7,10	5,19	3,84	2,95	2,31
c	22,36	1,44	0,905	0,602	0,414

En prenant $\varphi = 150°$, la fraction corrective F prend les valeurs suivantes en fonction de k' :

k'...	0,001	0,01	0,1	1	5	10	20	40	100
F...	0,9993	0,993	0,946	0,726	0,394	0,252	0,146	0,080	0,034

Ordinairement la goupille est en laiton, son diamètre est de 0,1 mm, et sa longueur active de l'ordre de 1 mm, j'ai calculé le coefficient k' pour différents systèmes balancier-spiral et j'ai pu constater qu'il est de l'ordre de 10^{-2}, dans ces conditions la perturbation apportée par une telle goupille est de l'ordre

de 7/1000 on voit qu'elle est négligeable. Il est probable que pour d'autres appareils horaires que les montres, dans lesquels l'épaisseur laissée au mouvement est importante et en conséquence les goupilles relativement longues, le facteur correctif F intervient de manière plus appréciable. Pour les montres où le spiral passe entre un bloc massif (clé de raquette) et une fine goupille, le facteur F n'intéresse qu'une demi-oscillation du balancier.

ÉLECTROLYSE. — *Action des ultrasons au cours de l'oxydation anodique.* Note (*) de M. **Jean-Jacques Trillat**, présentée par M. Louis de Broglie.

En faisant vibrer une feuille d'aluminium aux fréquences ultrasonores et en la soumettant en même temps au processus d'oxydation anodique, on constate que la structure et les propriétés de la couche d'alumine formée sont très différentes de celles que l'on obtient en l'absence d'ultrasons.

L'action des ultrasons sur le processus d'électrolyse a été peu étudiée jusqu'ici (Schmid et Ehret, Roll et Schrag) : il nous a paru intéressant de l'étudier dans le cas de l'oxydation anodique de l'aluminium.

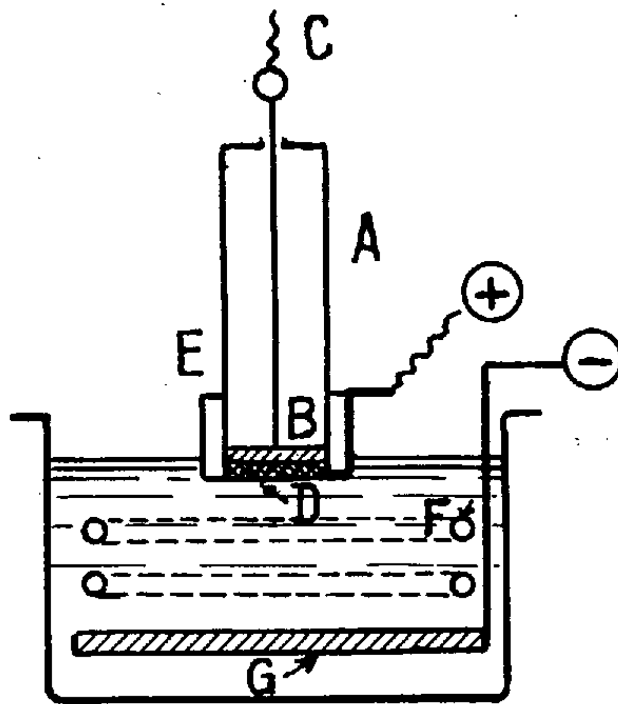
Dans ce but, une feuille d'aluminium mince est appliquée directement contre la face externe du quartz en contact avec le bain et est prise comme anode; de cette façon, non seulement le bain est soumis à l'agitation due à la production des ultrasons, comme cela était le cas dans les études antérieures sur les processus cathodiques, mais l'anode d'aluminium vibrant à la même fréquence que celle du quartz est soumise à des actions intenses qui permettent de prévoir une modification de la couche d'alumine formée. La même expérience est répétée sur une anode identique mais non ultrasonnée; si toutes les autres conditions sont maintenues identiques, il est ainsi possible de comparer les propriétés des couches d'alumine formées dans les deux cas.

Le dispositif expérimental est schématisé sur la figure 1; la plus grande difficulté réside dans l'aménagement de la tête du projecteur ultrasonore qui doit être rendue inattaquable au bain sulfurique employé (200 g de SO_4H_2 à 66° B par litre d'eau distillée pour un électrolyte à 19° B). On y parvient en réalisant cette tête en plexiglas.

La feuille d'aluminium (épaisseur 0,1 mm), soigneusement dégraissée, plonge dans un bac de verre contenant le bain sulfurique maintenu à température constante (20°C) par une circulation d'eau; la cathode est constituée par une feuille de plomb. Un générateur haute fréquence type S. C. A. M. permet d'amener facilement le quartz à la résonance; dans nos expériences, la fréquence était de 960 kc, et la différence de potentiel entre anode et cathode de 9 à 12 V pour une densité de courant de 1,5 A/dm^2 d'électrode. La durée des essais était de 15 et 30 mn.

(*) Séance du 2 novembre 1953.

Sitôt le processus d'oxydation anodique terminé, l'anode d'aluminium est retirée de son support et soigneusement rincée à l'eau distillée. L'examen au microscope, en éclairage latéral, avant ou après colmatage à l'eau bouillante, met en évidence une différence considérable entre les échantillons ultrasonnés et les échantillons témoins; tandis que pour ces derniers, la couche



A, projecteur ultrasonore. — B, quartz. — C, arrivée courant HF. — D, plaque Al servant d'anode. — E, tête en plexiglas. — F, circulation d'eau à 20°C. — G, cathode en plomb.

d'alumine formée est fine, homogène et régulière, elle est au contraire irrégulière et constituée de gros agglomérats lorsque les ultrasons sont appliqués à la feuille d'aluminium. De grands espaces vides indiquent que la pellicule d'oxyde est partiellement arrachée au cours de sa formation. L'examen comparatif par diffraction électronique des surfaces montre qu'en présence d'ultrasons, l'alumine formée est pratiquement amorphe et le reste même après colmatage, tandis que les témoins indiquent la présence de böhmite γ AlOOH.

Cette structure irrégulière et discontinue, imposée par l'action ultrasonore, s'accompagne d'une diminution notable des tensions de claquage, ainsi que d'une moins bonne aptitude à la coloration.

En résumé, ces premiers résultats montrent une influence très nette des ultrasons au cours de l'oxydation anodique; nous comptons poursuivre ces expériences pour préciser le mécanisme de cette action dans des cas variés d'électrolyse.

SUPRA-CONDUCTIBILITÉ. — *Loi de répartition des supra-courants entre supraconducteurs parallèles.* Note (*) de M. **Georges Philbert**, présentée par M. Frédéric Joliot.

Nous nous proposons d'étendre la loi de répartition des supra-courants entre

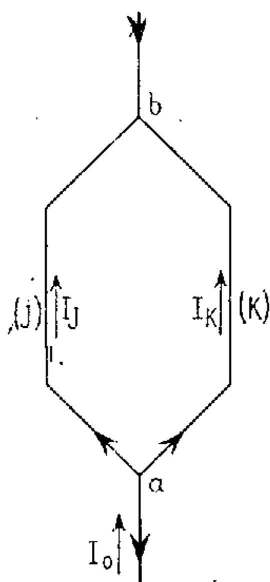
(*) Séance du 28 octobre 1953.

deux supra-conducteurs parallèles [1] au cas d'un nombre quelconque de supra-conducteurs.

I. *Équations générales.* — Soit une déviation de n supra-conducteurs entre les points a et b du circuit principal parcouru par un courant ou un supra-courant continu ou lentement variable I_0 (*fig.* 1). Appliquons à chaque circuit *ajbka* la loi fondamentale de London [2] liant les composantes longitudinales A_s et J_s du potentiel-vecteur $\vec{A}$ et de la densité de courant $\vec{J}$

$$(1)\qquad \int_{ajbka} c\wedge J_s\,ds + \int_{ajbka} A_s\,d_s = F_{jk}$$

F_{jk} est le flux « initial » (flux à l'instant où est établi l'état supra-conducteur) intérieur du circuit *ajbka* pris dans le sens *ajb*, *bka*. Toutes les grandeurs sont exprimées en unités Heaviside, $\wedge \approx 10^{-30}$ sec^{-2} est la constante de London.



Appelons I_i le courant traversant la branche i, $M_{i,jk}$ le flux envoyé par le courant I_i unité dans le circuit *ajbka*, l_i la longueur, s_i la section droite (supposée constante) du supra-conducteur i; (1) s'écrit :

$$(2)\qquad \sum_{1\,i\neq j,k}^{n} M_{i,jk}I_i + M_{0,jk}\Delta I_0 + \left(M_{j,jk} + \frac{l_j c\wedge}{s_j}\right)I_j + \left(M_{k,jk} - \frac{l_k c\wedge}{s_k}\right)I_k = F_{jk}$$

où $\Delta I_0 = I_0 - I_0^{(0)}$ est la variation de I_0 à partir de l'instant initial.

Si les $M_{j,jk}$ sont tels que $M_{j,jk} \gg c\wedge/s_j$ (dimensions linéaires entre circuits très supérieures à la profondeur de pénétration $c\sqrt{\wedge}$ du supra-courant à l'intérieur du supra-conducteur), le système (2) se réduit à :

$$(3)\qquad \sum_{1\,i}^{n} M_{i,jk} I_i = F_{jk} - M_{0,jk}\Delta I_0$$

---

(1) G. PHILBERT, *J. Phys. Rad.*, 11, 1946, p. 234.

(2) F. LONDON, *Une conception nouvelle de la Supra-Conductibilité*, Hermann, Paris, 1935.

où les termes supposés connus sont groupés dans les second membres. Au système (3) s'ajoute l'équation

$$(3') \qquad \sum_{1}^{n} {}_{i} I_i = I_0.$$

Les relations entre $M_{i,jk}$ et $F_{i,jk}$

$$M_{i,jk} + M_{i,kl} = M_{i,jl}, \qquad F_{i,jk} + F_{i,kl} = F_{i,jl}$$

qui se déduisent du théorème classique de conservation du flux d'induction réduisent (3 — 3′) à un système de n équations à n inconnues. On peut par exemple choisir j constant et $k = i, \ldots, j-1, j+1, \ldots, n$.

$$(4) \qquad \sum_{1}^{n} {}_{i} M_{i,jk} I_i = F_{jk} - M_{0,jk} \Delta I_0 \qquad \sum_{1}^{n} {}_{i} I_i = I_0,$$

(4) s'écrit sous forme matricielle

$$|\mathfrak{M}^{(j)}|\,|\mathcal{I}| = |\mathcal{F}|$$

$\mathfrak{M}^{(j)}$ est la matrice à n lignes et n colonnes d'élément $\mathfrak{M}^{(j)}_{i,k} = M_{i,jk}(1 - \delta^k_j) + \delta^k_j$, $|\mathcal{I}|$ la matrice à 1 ligne et n colonnes d'élément $\mathcal{I}_i = I_i$, $|\mathcal{F}|$ la matrice à 1 ligne et n colonnes d'élément $\mathcal{F}^{(j)}_k = (F_{jk} - M_{0,jk} I_0)(1 - \delta^k_j) + I_0 \delta^k_j$ (δ^k_j est le symbole de Kronecker).

II. *Relations entre coefficients* $M_{i,jk}$.

Entre les $M_{i,jk}$ existent les relations suivantes :

$$(a) \qquad M_{i,kl} = M_{i,lk},$$

$$(b) \qquad M_{i,kl} = M_{i,kj} + M_{i,jl},$$

$$(c) \qquad M_{i,kl} + M_{k,li} + M_{l,ki} = 0,$$

(c) s'obtient en remarquant que, d'après la propriété classique des coefficients d'induction mutuelle de deux circuits n, m ($L_{nm} = L_{mn}$)

$$M_{i,kl} - M_{j,kl} + M_{k,ji} + M_{l,ij} = 0.$$

En tenant compte de (a) et de (b), il vient :

$$M_{i,kl} + M_{k,li} + M_{l,ik} = M_{j,kl} + M_{k,lj} + M_{l,jk},$$

relation qui étant valable quels que soient i et j, impose c.

III. *Cas particulier* ([3]). — *Déviation constituée par les bobines telles que le flux induit à l'intérieur de la bobine soit très supérieur au flux induit dans l'espace entre bobines :* Les coefficients $M_{j,kl}$ s'expriment en fonction des coefficients d'induction mutuelle L_{jk} entre conducteurs j, k et d'auto-induction L_{jj}.

([3]) V. Laue, *Phys. Z.*, 33, 1952, p. 793, et *Theorie der Supraleitung*, Springer, Göttingen, 1947.

Les équations (4) s'écrivent alors :

$$\sum_{1}^{n} {}_i L_{ik} I_i = \sum_{1}^{n} {}_i L_{il} I_i,$$

$$\sum_i I_i = I'_0.$$

ÉLECTROTECHNIQUE. — *Sur le fonctionnement des générateurs d'ondes à front raide*. Note (*) de MM. **Jean Lagasse**, **Jacques Favarel** et **Pierre Sido**, transmise par M. Charles Camichel.

Les auteurs exposent diverses méthodes analytique et graphique pour l'étude du fonctionnement des générateurs d'ondes à front raide lorsqu'on tient compte de la self-inductance du générateur.

L'étude analytique d'un générateur d'ondes à front raide conduit, comme d'autres auteurs l'avaient déjà signalé [1] à une équation différentielle du troisième ordre de la forme

$$l C_f \frac{d^3 v}{dt^3} + \left(r C_f + \frac{l}{R}\right)\frac{d^2 v}{dt^2} + \left(\frac{C_f}{C_q} + \frac{r}{R} + 1\right)\frac{dv}{dt} + \frac{v}{RC_q} = 0,$$

relation dans laquelle C_f et C_q représentent les capacités de front et de queue, r et R les résistances d'amortissement et de décharge, l la self-inductance du générateur. La prise en considération de la self-inductance d'un générateur de chocs conduit donc à une étude analytique très complexe.

Cependant, il est possible d'abaisser d'un degré l'équation caractéristique du système ci-dessus en remarquant qu'elle possède une solution particulière que l'on peut faire apparaître simplement

$$\rho = \frac{1}{RC_f + rC_q + RC_q},$$

compte tenu des valeurs des grandeurs utilisées dans la construction des générateurs de choc.

La résolution de l'équation différentielle devient alors possible d'une façon simple et conduit à la détermination des caractéristiques principales du générateur étudié.

C'est ainsi que nous avons pu déterminer analytiquement le coefficient d'utilisation du générateur, les durées de front et de queue, l'amplitude et la période des oscillations haute fréquence.

(*) Séance du 12 octobre 1953.

(1) A. Mauduit, *Installations électriques à haute et basse tension*, I, p. 36, Dunod, Paris; Murray F. Gardner et John L. Barnes, *Transients in linear systems*, John Wiley and Sons, p. 178.

Les résultats ainsi obtenus se sont montrés en parfaite concordance avec ceux déduits d'études expérimentales effectuées sur le générateur lui-même, sauf en ce qui concerne l'amplitude des oscillations haute fréquence. Cependant, dans ce dernier cas, nous avons pu montrer que cette divergence provient uniquement de la méthode de mesure qui fait intervenir un câble retardateur. En effet, ce dernier introduit une atténuation très sensible de l'amplitude de l'oscillation haute fréquence, avant que celle-ci soit appliquée aux plaques de déviation de l'oscillographe.

Par ailleurs, pour la détermination graphique de la forme de l'onde, à la sortie du générateur, nous proposons deux méthodes basées sur la théorie classique de Bergeron.

Ces méthodes partent toutes deux du principe de la séparation du générateur en deux lignes sans perte de même temps de parcours, séparées par la résistance d'amortissement qui introduit une chute de tension dans le circuit.

La première méthode pose la répartition de la self-inductance du générateur, et n'émet aucune hypothèse sur la durée du temps de parcours.

Dans la deuxième méthode par contre, aucune hypothèse n'est faite sur la répartition de la self et l'on peut même admettre qu'elle est groupée en un seul point; par contre, on se fixe au départ la valeur du temps de parcours des lignes ce qui impose aussitôt les impédances caractéristiques.

La bonne concordance des ondes déduites de ces deux méthodes graphiques et des ondes expérimentales obtenues dans les mêmes conditions confirme la validité des procédés graphiques utilisés et en particulier la remarquable méthode de Bergeron.

SPECTROSCOPIE. — *Spectre d'émission de l'acétaldéhyde en régime dynamique.*

Note (*) de Mme **Simone Régnier**, transmise par M. Jean Cabannes.

On donne des précisions sur le spectre de l'acétaldéhyde et de ses produits de décomposition dans une décharge H. F. sans électrodes.

Nous avons soumis un courant gazeux d'acétaldéhyde à une décharge H. F. de fréquence 25 Mc et nous avons analysé son spectre au moyen d'un spectrographe Hilger de 170 cm de focale. Les conditions expérimentales et les premiers résultats de l'analyse ont fait l'objet d'une Note précédente [1]. Nous avons essayé ensuite de préciser la structure de la zone complexe comprise entre 3 700 et 4 400 Å. Nous avons cherché à différencier les systèmes de bandes en les faisant apparaître dans des condi-

(*) Séance du 28 octobre 1953.

(1) S. Régnier, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 930.

tions variées, pour tenter de modifier l'intensité des unes par rapport aux autres. Les modifications d'expériences sont les suivantes :

a. modification de la tension H. F.;

b. modification du type de décharge : nous avons utilisé successivement comme électrodes extérieures une self et un condensateur. La faible puissance du générateur n'a pas permis d'étudier les deux types de décharge décrits par Esclangon [2];

c. modification de la répartition du champ électromagnétique par l'emploi de trois tubes de formes différentes : deux de ceux-ci ont été décrits précédemment [1]. Le troisième, comportant deux ballons séparés par l'électrode H. T., avait également pour but de modifier l'influence des parois sur la désactivation des radicaux;

d. modification de la pression : nous avons été limités ici par le manque de luminosité du spectre émis à pression relativement élevée (1/10 mm Hg au lieu de 1/100 pour l'ensemble des expériences) et par les longues poses exigées (150 h environ).

D'autre part, afin de faciliter l'identification des spectres, nous avons produit, dans les mêmes conditions que pour l'acétaldéhyde, le spectre de CO_2 obtenu par sublimation de neige carbonique.

De ces expériences, nous avons tiré les conclusions suivantes :

Le spectre de l'acétaldéhyde contient les bandes que nous avons signalées précédemment. La zone complexe que nous avons particulièrement étudiée est formée essentiellement par les bandes de CO^+, système queue de comète et par les bandes de CH. Nous avons pu remarquer que les bandes de CH s'atténuent au fur et à mesure que la pression diminue et que la décharge devient plus intense. On pourrait penser à une décomposition des radicaux CH, mais, si nous avons observé un spectre intense de H_2 et les raies de H, nous n'avons jamais obtenu les bandes du carbone.

Un certain nombre de bandes, dégradées dans l'ensemble vers le rouge, n'ont pu encore être rattachées à aucune des bandes figurant dans l'atlas de Gaydon et Pearse et dans les « Tables de Constantes et données numériques » (Rosen, etc.).

Nous avons par ailleurs remarqué une analogie parfaite dans la distribution des intensités des bandes de CO et CO^+ obtenues à partir de l'acétaldéhyde d'une part, de CO_2 d'autre part. Le spectre émis dépend donc plus des conditions d'excitation que de la molécule émettrice. Ce type de décharge ne convient donc pas pour donner des indications sur la molécule et son mode de décomposition. D'autre part, il semble trop violent pour produire des radicaux contenant plus de deux atomes, partant assez

---

(2) *Thèse*, Paris, 1933, p. 59.

instables. Nous avons d'ailleurs étudié le spectre de décomposition de l'acétaldéhyde par pyrolyse, dans un four à 500°. Le spectre est absolument le même que celui de l'acétaldéhyde non décomposé, malgré la formation de CO et CH_4 dans la pyrolyse.

Nous abandonnons donc momentanément ce processus de décharge et nous reprenons l'étude du spectre de l'acétaldéhyde, obtenu dans une cathode creuse.

ÉLECTROCHIMIE. — *Sur la signification du « point isohydrique soluté » et du « point isohydrique solvant »*. Note (*) de M. **Georges Carpéni**, présentée par M. Louis Hackspill.

La signification des points isohydriques « soluté » et « solvant », définis précédemment, est précisée sur l'exemple des acides acétique et trichloracétique. Les données expérimentales détaillées seront publiées ailleurs.

Dans une Note récente [1], nous avons étendu la portée expérimentale du point isohydrique (pI) en montrant : 1° sa généralité, et aussi 2° son double aspect, sous forme de deux pI en tous points semblables mais jamais simultanés. Nous allons maintenant indiquer brièvement, sur deux exemples concrets, les raisons pour lesquelles il nous a semblé opportun de différencier un « point isohydrique soluté » (pI_A) d'un « point isohydrique solvant » (pI_S).

L'expérience montre qu'un acide aussi habituel que l'acide acétique, par exemple, présente les *deux* pI : I_A et I_S[2]. En effet, le réseau des courbes de neutralisation de l'acide acétique glacial, par une base forte, telle que la soude, révèle 1° dans le domaine des concentrations *élevées* ($[AH]_{pur} \geqq$)$[AH] \geqq [AH]_{max}$, un pI_A à l'abscisse $x(I_A) \sim 0,2$ [2], et aussi, après une zone de concentrations intermédiaires, dans laquelle les courbes ne sont plus concourantes, 2° un pI_S à l'abscisse $x(I_S) \neq 1$ [3], dans la zone de concentrations *faibles* $[AH]_{min} \geqq [AH]$[2]. Dans le cas particulier de l'acide acétique, on a $[AH]_{max} \sim 1$ M et $[AH]_{min} \sim 0,05$ M.

Il est évident que seul le premier des deux pI ci-dessus indiqués, soit pI_A, présente les caractéristiques remarquables du pI primitivement signalé [4] et étudié ensuite en détail sur l'exemple des acides germaniques [5] : en ce point, en effet, il y a simultanément neutralisation pratiquement stœchio-

---

(*) Séance du 2 novembre 1953.

(1) *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 1088.

(2) Pour la définition du pI et les notations, *cf.* (1).

(3) *Cf.* les renvois (7) et (10) de (1).

(4) Carpéni, *Comptes rendus*, 226, 1948, p. 807.

(5) Carpéni, *Bull. Soc. Chim.*, 1948, p. 629.

métrique ([6]) de l'acide condensé ou associé A_n ([2]), et aussi, puisque $\Delta pH/\Delta \log V = 0$, compensation rigoureuse entre 1° protons *libérés* par la dégradation, par dilution, du complexe associé A_n et 2° protons *disparus* par dilution même ou par l'hydrolyse du sel (alcalin) de A_1 ([7]).

Le pI_S, de son côté, apparaît par suite d'un équilibre simple qui, toujours d'après la conception exprimée par le postulat, a lieu entre *deux* entités chimiques interdépendantes, ici les molécules et les ions du solvant lui-même, liées par la réaction $H^+ + OH^- \rightleftharpoons H_2O$. On doit remarquer que, du point de vue électrochimique et en ce qui concerne le réseau des courbes de neutralisation *autour du point d'équivalence*, la molécule monomère A_1 a perdu toute individualité, puisque pI_S est *indépendant de* A_1, que A_1 soit acide fort ou faible : pI_S ne dépend, en effet, d'après la réaction précédente, que du $(pK_S =) pK_e$.

Un deuxième exemple va nous permettre de préciser encore davantage les faits exposés. Ainsi, alors qu'en solution *très concentrée* l'acide trichloracétique, par exemple, conduit à un réseau de courbes en fuseau, à pI_A d'abscisse $0 \leqslant x \leqslant 1$ ([2]), caractéristique plutot d'un acide faible, — en solutions *diluées*, par contre, les courbes se décalent, par dilution, pratiquement parallèlement à l'axe des x, ce qui dénote l'acide fort. Associé ou complexé en solution très concentrée, l'acide trichloracétique devient, en solution diluée, « chimiquement libre » et réagit dès lors de la manière habituelle, comme un acide fort. On peut dire qu'en milieu très concentré, l'acide trichloracétique associé A_n se comporte, par rapport au solvant-base : eau + CCl_3COOH, comme un acide faible, tandis qu'en solution diluée, ses propriétés deviennent relatives au solvant-base : eau pure, et sont alors celles d'un acide fort ([8]).

La distinction faite entre les deux pI, pI_A et pI_S, résulte directement de ce qui précède. En effet :

([6]) Suivant les cas (des précisions seront données ultérieurement) les abscisses du pI_A et du point d'équivalence de A_n peuvent être soit identiques, soit un peu différentes.

([7]) Si le pI_A est situé dans la zone *acide* ($pH < 7$), (exemples : acides formique, acétique, chloracétique, $CrO_3.aq$, $MoO_3.aq$, etc.), la dilution, d'une part, *diminue* l'activité (H^+), mais provoque, d'autre part, une dégradation d'après $A_n + aq \rightleftharpoons nA_1$, ce qui *libère* des ions H^+ jusqu'à compensation rigoureuse, d'où $\Delta pH/\Delta \log V = 0$. Si, par contre, le pI_A est situé en zone *alcaline* ($pH > 7$), (exemples : $GeO_2.aq$, $B_2O_3.aq$, pyrocatéchine, résorcine, etc.), la dilution tend à *libérer* des ions H^+ aussi bien par augmentation de volume, ce qui rapproche le pH de la solution, de celui du solvant pur eau, — que par dégradation; la compensation rigoureuse, exigée par $\Delta pH/\Delta \log V = 0$, est obtenue, dans ce cas, par l'hydrolyse du sel alcalin A_1.

([8]) Si la *constante diélectrique* joue probablement un rôle non négligeable, celui-ci n'est certainement pas essentiel : les acides germaniques, par exemple, présentent bien un pI_A très net, bien que les solutions fussent relativement très diluées ($\sim 0,04$ M) (*Cf.* aussi *Kortüm, Elektrolytlösungen*, 1941, p. 352-353). Une remarque du même ordre doit être faite en ce qui concerne le *potentiel de jonction* des piles « avec transport » utilisées.

1° pI_A est relatif au réseau des courbes de neutralisation en milieu relativement très concentré en soluté A ([9]) et met alors en évidence le comportement de cette molécule A en présence du solvant-base mixte : eau + A; or, en *ce* solvant, A est complexé (condensé ou associé) en A_n;

2° pI_S, par contre, se rapporte aux équilibres, *seuls connus habituellement*, entre la molécule acide monomère « électrochimiquement libre » A_1 et le solvant-base pur, l'eau en général.

Pour la théorie et l'étude générale des solutions « concentrées » ([9]), les coordonnées remarquables des pI_A doivent indubitablement être des plus utiles.

MAGNÉTOCHIMIE. — *Nouvelle méthode de mesure des susceptibilités magnétiques.* Note (*) de MM. **Adolphe Pacault**, **Bernard Lemanceau** et **Jacques Joussot-Dubien**, présentée par M. Paul Pascal.

Les appareils de mesure de susceptibilités magnétiques sont presque exclusivement des balances ou des appareils qui s'y ramènent. Il existe une autre méthode, très peu utilisée, fondée sur la variation du flux magnétique à l'intérieur d'un solénoïde lorsqu'on introduit la substance à étudier.

Un premier appareil de ce type, réalisé par Broersma ([1]), ramène la mesure de la susceptibilité à une mesure de f. é. m. aux extrémités du solénoïde soumis à un champ magnétique variable. Une autre solution consiste à mesurer la variation de la fréquence de résonance d'un circuit oscillant en haute fréquence, variation résultant de la modification du coefficient de self du solénoïde.

Un simple calcul montre la difficulté de cette dernière méthode. La fréquence de résonance f est liée au coefficient de self L par la relation

$$LC\omega^2 = 1, \qquad \text{avec} \quad \omega = 2\pi f.$$

Il résulte que

$$\frac{\Delta f}{f} = \frac{\Delta\omega}{\omega} = -\frac{1}{2}\frac{\Delta L}{L};$$

or

$$L = L_0(1 + 4\pi k), \qquad \text{d'où} \quad \frac{\Delta f}{f} = -2\pi k.$$

(C, capacité du circuit oscillant; L_0, coefficient de self du solénoïde vide; k, susceptibilité par unité de volume du corps à étudier.)

([9]) Une solution devrait être considérée comme « concentrée » : 1° si les propriétés du solvant étaient, du fait de la présence du soluté A, *notablement* modifiées par rapport à celles du solvant pur, ou encore si 2° le soluté A, *même peu soluble*, était en solution presque saturée.

(*) Séance du 2 novembre 1953.

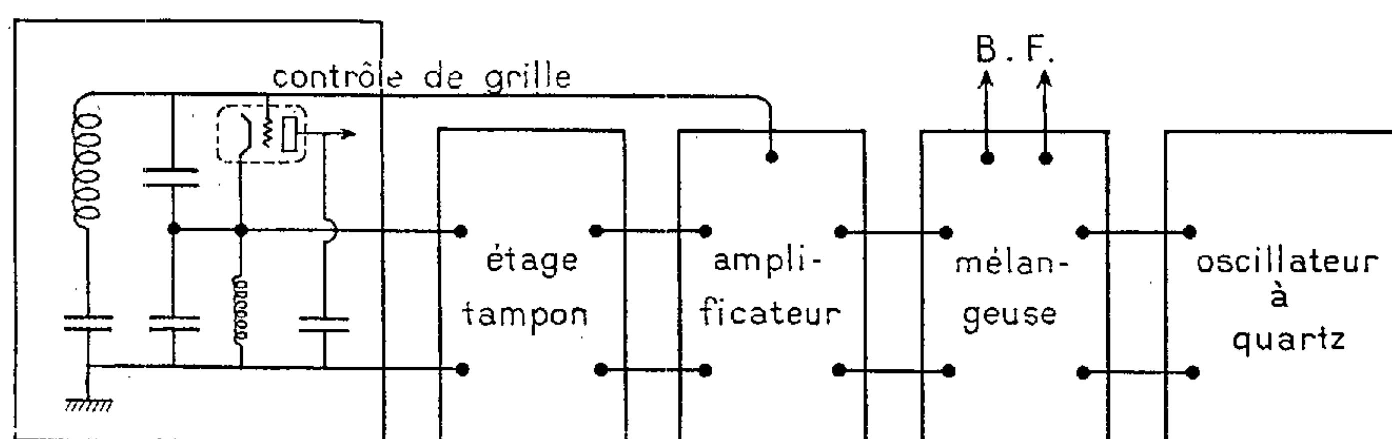
([1]) *Thèse*, The Hague, Martinus Nijnoff.

Comme il est impossible de remplir complètement le solénoïde de la substance à étudier, cette relation doit être modifiée par un facteur de « remplissage », en général voisin de 0,2. Négligeant les autres facteurs correctifs, on a en première approximation :

$$\frac{\Delta f}{f} \sim -1,2k.$$

Pour les corps diamagnétiques, k est de l'ordre de $0,5.10^{-6}$ et la variation relative de fréquence est inférieure à 10^{-6}. Si l'on se fixe une précision du 1/100, il faut avoir $\Delta f/f$ à 10^{-8} près, ce qui exige une très haute stabilité de l'oscillateur pendant la mesure (quelques secondes).

Nous avons construit un appareil de ce type destiné à la mesure des susceptibilités de corps diamagnétiques ([2]). La figure 1 en donne le schéma de principe.



Le circuit oscillant fait partie d'un oscillateur à lampes triodes du type Colpitts-Clapp, ajustable au voisinage de la fréquence de 5 MHz. Cet oscillateur bat avec un oscillateur à quartz de 5 MHz, de façon à fournir une basse fréquence de 100 à 500 p/s. La variation de la fréquence de l'oscillateur Clapp entraîne une variation de la fréquence de battement, facilement mesurable. Le calcul précédent montre que cette fréquence doit être mesurée à 0,03 période près. Le champ électrique longitudinal à l'intérieur du solénoïde a été éliminé par un écran d'argent d'épaisseur convenable, fendu sur plusieurs génératrices.

Dans une publication ultérieure, nous donnerons les détails de construction et de mise au point de cet appareil. Le tableau suivant rassemble quelques résultats.

On notera le bon accord de ces mesures avec celles de la littérature effectuées par des méthodes mécaniques. La précision est voisine de 1 %.

([2]) Des appareils semblables ont déjà été réalisés pour la mesure des susceptibilités de corps paramagnétiques.

Substance.	Δf moyen.	χ.10⁶ référence.	χ.10⁶ mesuré.	Substance.	Δf moyen.	χ.10⁶ référence.	χ.10⁶ mesuré.
Benzène......	4,96	0,700	réf.	Cyclohexane..	4,96	0,784	0,790
Sulfure de carbone.......	5,51	0,54	0,542	Tétrachlorure de carbone..	5,35	0,432	0,430
Acétate d'éthyle.......	4,49	0,615	0,619	Chloroforme..	5,92	0,496	0,490
Toluène......	4,96	0,716	0,710	Naphthalène..	4,26	0,732	0,717
Hexane.......	4,54	0,858	0,855	Chlorure de sodium.....	4,17	0,52	0,523

χ, susceptibilité par unité de masse.

Remarque de M. **Paul Pascal** *sur la Note précédente.*

Je tiens à attirer l'attention sur l'intérêt pratique de la réalisation de MM. Pacault, Lemanceau et Joussot-Dubien.

Elle substitue un montage simple aux installations actuelles, dont l'importance empêche la diffusion des méthodes d'analyse magnétique. Ce montage, comparable comme importance à un simple p_H-mètre courant, donnera aussi vite qu'un réfractomètre des indications précieuses sur les structures.

CHIMIE THÉORIQUE. — *Sur l'application de la méthode d'interaction de configuration aux molécules.* Note de (*) M. **Roland Lefebvre**, présentée par M. Louis de Broglie.

L'utilisation de fonctions monoélectroniques self-consistentes dans la méthode d'interaction de configuration permet d'annuler certains éléments de la matrice d'énergie : on fait un calcul sur le butadiène pour étudier dans quelle mesure cela pourrait servir à exclure certaines configurations dans le calcul de l'énergie de l'état fondamental d'un hydrocarbure conjugué par la méthode des orbitales moléculaires.

Étant donné le grand nombre de configurations qui contribuent substantiellement à la fonction d'onde de certains états dans la méthode d'interaction de configuration appliquée aux molécules (1), il y a intérêt à examiner si certaines fonctions pourraient être *a priori* exclues du calcul.

L. Brillouin a montré (2) que lorsqu'on calcule la matrice d'énergie totale avec des fonctions formées d'un seul déterminant, les éléments de matrice entre un état donné et ceux qui n'en diffèrent que par le saut d'un seul électron sont nuls s'ils sont calculés avec les orbitales qui minimisent l'énergie de l'état en question.

(*) Séance du 2 novembre 1953.

(1) C. A. Coulson, D. P. Craig et J. Jacobs, *Proc. Roy. Soc.*, 206 A, 1951, p. 297.

(2) *Les champs « self-consistents de Hartree » et de Fock* (Hermann et Cie, Paris, 1934, p. 19).

C'est en ce sens que les orbitales self-consistentes donnent une meilleure approximation de ce niveau que des orbitales plus ou moins arbitraires puisque l'interaction de configuration se trouve réduite.

Considérons un état singulet d'un système de $2n$ électrons représenté en plaçant les électrons sur n orbitales. Tout autre état singulet différant de celui-ci par l'excitation d'un électron est une combinaison linéaire de deux déterminants, chacun ne différant de l'état initial que par une orbitale, de telle sorte que si l'élément de matrice entre ces deux états n'est pas automatiquement nul par le fait que les fonctions n'appartiennent pas à la même représentation du groupe de symétrie du système, il sera nul s'il est calculé avec les orbitales self-consistentes.

Les orbitales qui minimisent l'énergie de l'état à couches complètes, Ψ_0, sont déterminées par :

$$(1) \qquad \left\{ H^c(\nu) + \sum_{j=1}^{n} (2J_j - K_j) \right\} \Phi_k(\nu) = \varepsilon_k \Phi_k(\nu)$$

$H^c(\nu)$ représente l'Hamiltonien qu'aurait l'électron ν en l'absence des $2n-1$ électrons et comprend en général l'énergie potentielle mutuelle de l'électron et d'un certain nombre de noyaux et d'autres électrons dont les orbitales sont supposées connues. J_j et K_j sont respectivement les opérateurs de Coulomb et d'échange.

L'élément de matrice entre Ψ_0 et l'état singulet correspondant à l'excitation d'un électron de l'orbitale Φ_k à l'orbitale Φ_l est :

$$(2) \qquad \int \Psi_0^* H^1 \Psi_1^{K,l} \, d\tau = \sqrt{2} \left(\varepsilon_{Kl} + \sum_{j=1}^{n} 2 \zeta_{Kl}^{jj} - \zeta_{jl}^{jK} \right)$$

avec :

$$\varepsilon_{Kl} = \int \Phi_K^*(\nu) H^c(\nu) \Phi_e(\nu) \, d\tau_\nu$$

et

$$\zeta_{pq}^{mn} = \int \Phi_m^*(\mu) \Phi_n(\mu) \left(\frac{e^2}{r_{\mu\nu}} \right) \Phi_p(\nu) \Phi_q(\nu) \, d\tau_\mu \, d\tau_\nu.$$

Multipliant (1) par $\Phi_e^*(\nu)$ et intégrant par rapport à ν, on obtient :

$$\int \Phi_e^*(\nu) \left\{ H^c(\nu) + \sum_{j=1}^{n} (2J_j - K_j) \right\} \Phi_K(\nu) \, d\tau_\nu = \varepsilon_{Kl}$$

$$+ \sum_{j=1}^{n} (2 \zeta_{Kl}^{jj} - \zeta_{jl}^{jK}) = \varepsilon_K \int \Phi_e^*(\nu) \Phi_K(\nu) \, d\tau_\nu = 0.$$

Envisageons maintenant l'approximation des orbitales $\Phi_K(\nu)$ par des combinaisons linéaires d'orbitales atomiques ([3]), et considérons le cas d'une

([3]) C. C. J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.*, 23, 1951, p. 69.

molécule dont la configuration fondamentale est à couches complètes. Deux cas peuvent se présenter :

1° Les coefficients sont déterminés par la symétrie. La symétrie entraîne aussi l'annulation automatique des éléments de matrice (2), car aucun état monoexcité n'appartient à la même classe que l'état fondamental, le saut d'un électron ayant lieu nécessairement entre deux orbitales appartenant à des représentations irréductibles différentes du groupe de symétrie.

2° Des orbitales occupées et inoccupées dans la configuration fondamentale appartiennent à une même représentation. L'interaction entre la configuration fondamentale et les états monoexcités symétriques aura lieu seulement par le fait que d'autres configurations ont des éléments de matrice différents de zéro avec l'ensemble de ces configurations.

Pour étudier cette interaction résiduelle la méthode d'interaction de configuration a été appliquée avec les hypothèses habituelles ([4]) au butadiène (forme *trans* de la molécule), en prenant comme base du calcul les orbitales self-consistentes déterminées par Parr et Mulliken ([5]). Les huit états singulets symétriques dans l'intervalle 0-25 eV au-dessus de la configuration fondamentale ont été considérés. L'exclusion des deux configurations monoexcitées symétriques entraîne un déplacement de 0,06 eV du niveau fondamental. Ces deux configurations sont naturellement essentielles pour le calcul des niveaux singulets symétriques excités.

Si le calcul est fait en partant des orbitales moléculaires déterminées empiriquement, les configurations qui interagissent substantiellement avec la configuration fondamentale sont aussi de celles correspondant à l'excitation de deux électrons, comme il avait été noté par Coulson et Jacobs ([6]). Il y a néanmoins avantage à se servir d'orbitales moléculaires self-consistentes puisqu'on peut ainsi éliminer certaines configurations dont la contribution à l'énergie de l'état fondamental devient négligeable.

CHIMIE MINÉRALE. — *Propriétés des sulfures d'uranium* $S_2U\alpha$ et β. Note de MM. **Marius Picon** et **Jean Flahaut**, présentée par M. Paul Lebeau.

$S_2U\alpha$ est quadratique et son spectre de rayons X est d'un type nouveau. $S_2U\beta$ est orthorhombique du type Cl_2Pb. Les densités et les susceptibilités magnétiques ont été mesurées. Ces composés produisent S_3U_2 par dissociation dans le vide à partir de 1300°. Ce dernier sulfure s'obtient aussi en opérant dans l'hydrogène à une température un peu inférieure. Ils sont attaqués facilement par les acides et les oxydants.

Les deux formes de sulfure d'uranium $S_2U\alpha$ et $S_2U\beta$ dont nous avons précisé-

---

([4]) R. G. Parr, D. P. Craig et I. G. Ross, *J. Chem. Phys.*, 18, 1950, p. 1561.

([5]) *J. Chem. Phys.*, 18, 1950, p. 1338.

([6]) *Proc. Roy. soc.*, 206 A, 1951, p. 287.

les modes de formations [1] ont les propriétés suivantes. Tous deux sont de couleur gris noir en masse, et noire très foncée en poudre fine. Leur pulvérisation provoque de vives étincelles accompagnées d'un léger dégagement d'anhydride sulfureux.

Le diagramme de Debye-Scherrer de la variété stable au-dessus de 1350°, que nous avons appelé α, est très complexe, et ne se rattache pas à un type connu. Nous avons réalisé son étude cristallographique à l'aide de quelques petits cristaux qui, malgré leurs aspects irréguliers, ont fourni des diagrammes de monocristaux.

Le réseau est quadratique, de paramètres $a=10,26$ Å et $c=6,30$ Å. Chaque maille contient dix molécules S_2U.

La densité, calculée à partir de ces données est 7,57. Elle est très proche de la valeur expérimentale $7,60 \pm 0,06$. Remarquons que l'impureté la plus difficile à éliminer, l'oxysulfure OSU, possède une densité nettement plus élevée, de 9,60. La mesure de cette valeur constitue donc un intéressant critère de pureté.

Pour la variété stable à basse température $S_2U\beta$, nous avons constaté que le diagramme de poudre est sensiblement identique à celui de S_2Th. On sait que ce dernier corps, récemment décrit par Zachariasen [2], est orthorhombique, du type Cl_2Pb. Le calcul des paramètres a confirmé l'identité constatée entre les deux spectres. On a trouvé $a=4,12$ Å, $b=7,11$ Å et $c=8,46$ Å.

La densité, calculée avec les quatre molécules dans la maille élémentaire s'élève à 8,09. Les mesures donnent 8,03 à $8,07 \pm 0,06$.

Les susceptibilités magnétiques moléculaires ont été déterminées à la balance à Weiss par M. Hoarau, au laboratoire de Chimie générale de la Faculté des Sciences de Paris. On a trouvé, à la température de 17°5 : 3137×10^{-6} C. G. S. pour $S_2U\alpha$ et 3470×10^{-6} pour $S_2U\beta$. La première valeur est très voisine de celle qui a été indiquée par Eastman et ses collaborateurs [3], pour un produit vraisemblablement identique à la forme que nous avons appelée α. Ces susceptibilités sont légèrement supérieures à celle de l'oxysulfure OSU égale à 3011×10^{-6}.

Les deux formes α et β ont des propriétés chimiques presque identiques. La première, qui est la moins dense, est toutefois légèrement plus sensible à l'action des acides dilués, tels que l'acide acétique au 1/10 et des oxydants doux tels que l'eau iodée. Elles sont, toutes deux, très facilement solubles dans les acides et les oxydants les transforment rapidement en sulfate d'uranyle. Elles s'altèrent lentement par exposition à l'air, et présentent alors une coloration bleue superficielle due à une mince couche d'oxysulfure. Des traces de

---

(1) M. Picon et J. Flahaut, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 808.

(2) *Acta Cryst.*, 2, 1949, p. 291.

(3) *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 1950, p. 4019.

vapeur d'eau entraînées par un courant d'hydrogène donnent rapidement l'oxysulfure OSU vers 1 000°.

La dissociation du sulfure S_2U par chauffage dans le vide est déjà sensible à 1 300° d'après Picon ([4]). Eastman et ses coll. ont montré qu'elle s'arrête au stade S_3U_2. Nos essais ont d'abord vérifié ces résultats; en opérant à 1 400°, le résidu donne nettement le spectre X de S_3U_2. En utilisant une température de 1600° et un vide du 1/100 de millimètre de mercure, on constate la condensation d'une faible quantité de S_3U_2. Nous avons vérifié que ce dernier composé n'est cependant pas volatil à 1 600°; nous pensons donc que sa vaporisation apparente à partir de S_2U à 1 600° ne correspond qu'à la dissociation de ce dernier corps passé à l'état de vapeur.

Le sulfure S_2U est réductible par l'hydrogène. Après une longue durée de chauffage, entre 30 et 70 h au rouge, il se forme, d'après Alibegoff([5]) le composé SU, alors que Flett et Hess ([6]) isolent S_3U_2 dans les mêmes conditions expérimentales, mais en prenant soin d'écarter toutes les possibilités d'oxydation. Nos essais ont été réalisés à des températures plus élevées, de 1250 à 1500°, dans un courant d'hydrogène rigoureusement privé d'oxygène et d'humidité. Nous avons obtenu ainsi S_3U_2 caractérisé par son analyse chimique et son spectre de rayons X. A 1250°, la réaction est lente; en 2 h la transformation est de 55 %. Après le même temps à 1450°, l'action est complète. Nos conclusions vérifient celles de Flett et Hess établies pour des températures nettement inférieures.

Ces divers essais montrent la stabilité du sulfure S_3U_2 à haute température en présence de puissants réducteurs. Nous rappellerons qu'à partir de l'oxysulfure OSU, les mêmes réducteurs conduisent à un autre sulfure SU, également stable à haute température ([7]).

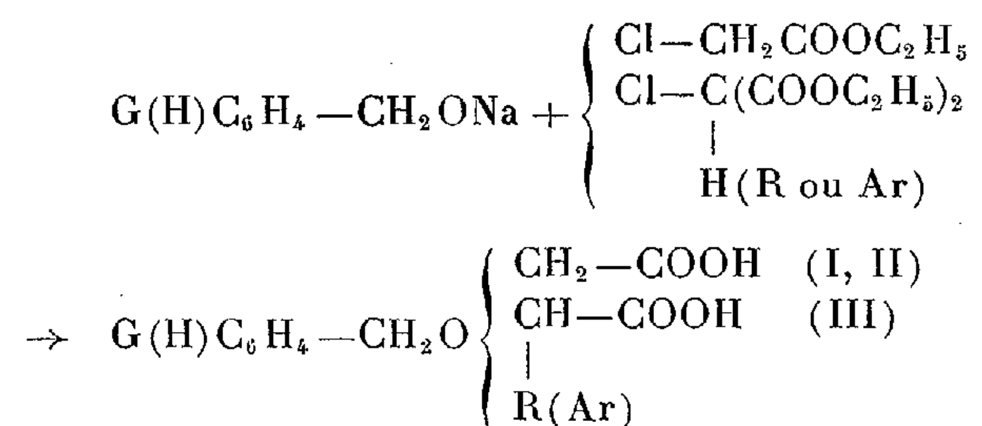
CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur quelques acides benzyloxyacétiques substitués.* Note de MM. **André Viout** et **Henry Gault**, présentée par M. Marcel Delépine.

Nous exposons dans la présente Note les premiers résultats de nos recherches relatives à l'obtention de l'acide benzyloxyacétique (I) et de quelques-uns de ses dérivés de substitution, soit (II) dans le noyau (substitution par un groupe G), soit (III) dans la chaîne latérale (substitution par un groupe R ou Ar).

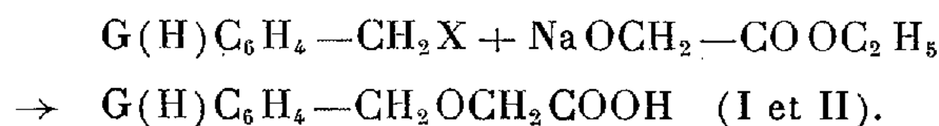
Voici le principe des deux méthodes qui peuvent permettre d'accéder à l'une ou à l'autre de ces trois séries.

([4]) *Bull. Soc. Chim.*, 4e série, 45, 1929, p. 907.
([5]) *Liebig's Ann.*, 233, 1886, p. 135.
([6]) *Helv. Chim. Acta*, 21, 1938, p. 525.
([7]) *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 816.

A. Condensation de l'alcool benzylique ou de ses dérivés de substitution dans le noyau, pris sous forme d'alcoolates alcalins, avec l'ester chloracétique (A_1) ou les esters chloromaloniques (A_2), puis hydrolyse consécutive.



B. Condensation du chlorure ou du bromure de benzyle ou de leurs dérivés de substitution dans le noyau avec l'ester glycolique sodé et hydrolyse consécutive.



La méthode A_1 qui prend comme point de départ l'ester chloracétique, n'avait été appliquée jusqu'à présent, par divers auteurs (1) qu'à l'obtention de l'acide benzyloxyacétique. Nous avons voulu l'étendre à la préparation d'autres acides (II) substitués, mais les différents essais que nous avons effectués dans ce domaine ne nous ont pas permis jusqu'à présent d'obtenir ou, tout au moins, d'isoler des produits définis.

Au contraire, nos recherches relatives à la méthode A_2 qui met en œuvre les esters chloromaloniques, nous ont conduits à des résultats satisfaisants dont l'exposé fera l'objet d'une publication ultérieure.

Voici le mode opératoire que nous avons suivi pour appliquer la méthode B, basée sur l'emploi de l'ester glycolique sodé, à la synthèse des divers acides (I et II) énumérés ci-après.

Mode opératoire. — Le glycolate d'éthyle (1 mol) est versé dans un ballon contenant de l'éthylate de sodium (1 mol) en solution alcoolique. L'ester glycolique sodé précipite immédiatement et, après évaporation de l'alcool sous vide, est recouvert d'une couche de toluène sec. On ajoute une solution toluénique du chlorure de benzyle substitué (1 mol) et l'on chauffe à reflux pendant 6 à 8 h. Après refroidissement, on lave à l'eau, sèche sur sulfate de sodium, évapore le toluène et distille le résidu sous vide. Cette méthode nous a permis de préparer les esters énumérés dans le tableau I.

---

(1) T. Curtius, N. Schwann, *J. pr. Chem.*, 51, 1895, p. 357; B. Rothstein, *Bull.*, 51, 1932, p. 691-696; H. Fischer, B. Gohlke, *Helv. Chim. Acta*, 16, 1933, p. 1130-1142; W. Wenner, J. Plati, *J. Org. Chem.*, 11, 1946, p. 756.

TABLEAU I.

Chlorures de benzyle.	Esters.	É.
$C_6H_5CH_2Cl$	$C_6H_5CH_2OCH_2CO_2C_2H_5$	136–138°/ 9 mm
$p.ClC_6H_4CH_2Cl$	$p.ClC_6H_4CH_2OCH_2CO_2C_2H_5$	156–157 / 8
$p.BrC_6H_4CH_2Cl$	$p.BrC_6H_4CH_2OCH_2CO_2C_2H_5$	190 /20
$p.CH_3OC_6H_4CH_2Cl$	$p.CH_3OC_6H_4CH_2OCH_2CO_2C_2H_5$	174 / 9
$o.ClC_6H_4CH_2Cl$	$o.ClC_6H_4CH_2OCH_2CO_2C_2H_5$	154–156 / 9
$o.BrC_6H_4CH_2Cl$	$o.BrC_6H_4CH_2OCH_2CO_2C_2H_5$	164–166 /10
$o.CH_3OC_6H_4CH_2Cl$	$o.CH_3OC_6H_4CH_2OCH_2CO_2C_2H_5$	171 /11

Les rendements obtenus varient entre 41 et 63 % selon que l'on emploie des quantités équimoléculaires ou un excès de glycolate d'éthyle sodé. Par hydrolyse, nous avons obtenu les acides correspondants qui, soumis à l'action successive du chlorure de thionyle puis de l'ammoniaque nous ont conduits aux amides (tableau II).

TABLEAU II.

Acides.	É.	F.	Amides correspondants F.
$C_6H_5CH_2OCH_2CO_2H$	136°/0,2 mm	–	91°
$p.ClC_6H_4CH_2OCH_2CO_2H$	»	74°	113
$p.BrC_6H_4CH_2OCH_2CO_2H$	»	80	124
$p.CH_3OC_6H_4CH_2OCH_2CO_2H$	»	53	118
$o.ClC_6H_4CH_2OCH_2CO_2H$	»	54,5	93
$o.BrC_6H_4CH_2OCH_2CO_2H$	»	70	106
$o.CH_3OC_6H_4CH_2OCH_2CO_2H$	»	58	78

La réaction d'Arndt-Eistert au diazométhane est applicable à ces acides et c'est ainsi que nous avons pu préparer l'acide *p*-bromobenzyloxypropionique (P. F. : 55°) à partir de l'acide *p*-bromobenzyloxyacétique.

Ces divers acides ont été soumis à des essais sur cultures en vue de rechercher s'ils étaient doués de propriétés phytohormonales comparables, par exemple, à celles des acides phénoxyacétiques correspondants G (H) $C_6H_4OCH_2CO_2H$.

En fait aucun d'entre eux ne s'est révélé actif sur le test pois et sur le test maïs.

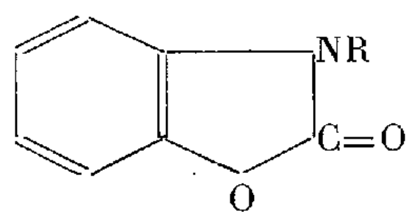
CHIMIE ORGANIQUE. — *Dérivés de la benzoxazolone.*

Note de M. **Charles Lespagnol**, présentée par M. Marcel Delépine.

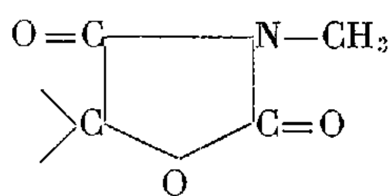
La benzoxazolone (I) connue depuis longtemps, possède d'assez nombreuses particularités fonctionnelles ou structurales qui la rapprochent de plusieurs séries de composés présentant un notable intérêt pharmacodynamique. Sa

parenté avec les uréthannes s'impose avec le plus d'évidence : elle s'accompagne d'ailleurs d'une analogie d'action pharmacodynamique puisque la benzoxazolone est hypnotique (1), (2), (3), (4). On remarque également que le fragment NH—CO—O— existe à la fois dans la benzoxazolone et les oxazolidine-diones (II) dont certaines sont utilisées comme antiépileptiques et dont le pouvoir analgésique a été signalé. Enfin, elle se rapproche de la coumarine (III) par remplacement de —CH=CH— par NH (5).

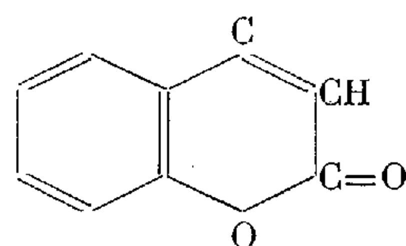
Pour étudier les problèmes pharmacodynamiques soulevés par ces analogies nous avons été amenés à préparer de nombreux dérivés de la benzoxazolone : nous mentionnerons ici ceux qui n'ont pas été précédemment décrits.



(I) R = H = Benzoxazolone



(II)



(III)

Hydroxyéthylbenzoxaxolone ($R=CH_2—CH_2OH$)($C_9H_9O_3N$: 179). — Action de la chlorhydrine du glycol sur la benzoxazolone en présence de soude. F 110-111°. Azote %, calculé 7,82; trouvé 7,74.

Ester acétique ($C_{11}H_{11}O_4N$: 221) par action de l'anhydride acétique en présence d'acétate de sodium. F 64°-65°. Azote %, calculé 6,33; trouvé 6,39.

Ester diphénylacétique ($C_{23}H_{19}O_4N$: 373) par action du chlorure de diphénylacétyle. F 135°-136° (Recrist. dans l'acétate d'éthyle) N % calculé 3,75; trouvé 3,7.

Ester p. nitrobenzoïque ($C_{16}H_{12}O_6N_2$: 328) par action du chlorure de *p.* nitrobenzoyle. Recristallisé dans le dioxane. F 205°. Azote %, calculé 8,53; trouvé 8,4.

Ester p. aminobenzoïque ($C_{16}H_{14}O_4N_2$: 298) Réduction du précédent (à 80° sous 50 kg en présence de Nickel Raney). Recristallisation dans le dioxane. F 169°-171°. Azote %, calculé 9,39; trouvé 9,31.

Chloroéthylbenzoxazolone ($R=CH_2—CH_2Cl$) ($C_9H_8O_2NCl$: 197,5). — Action du pentachlorure de phosphore sur l'hydroxyéthylbenzoxazolone en solution chloroformique. Refroidir d'abord puis chauffer au bain-marie

(1) A. Lespagnol, Durbet et Mongy, *C. R. Soc. Biol.*, 135, 1941, p. 1255.

(2) A. Lespagnol et Mme Lefebvre, *Bull. Soc. Chim.*, 12, 1945, p. 386.

(3) A. Lespagnol, J. Mercier, M. R. Sestier et P. Marniacce, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 34, 1952, p. 597.

(4) A. Lespagnol, J. Mercier et Ch. Lespagnol, *Archiv. int. Pharmacod.*, 94, 1953, p. 211.

(5) J. Mercier, M. R. Sestier et Ch. Lespagnol, *Ann. ph. franç.*, 11, 1953, p. 169.

pendant 2 h. Laver le chloroforme. Évaporer. Recristalliser le résidu dans le cyclohexane. F 72°-73°. Azote calculé, 7,1 ; trouvé 7,39.

Bromoéthylbenzoxazolone ($R{=}CH_2{-}CH_2Br$) ($C_9H_8O_2NBr$: 242).— Préparé en traitant à l'ébullition la benzoxazolone par le bromure d'éthylène en présence de soude alcoolique. Extrait à l'éther après dilution. Recristallisé dans l'alcool. Purifié par cristallisation dans le benzène puis l'éther de pétrole. F 89°. Azote %, calculé 5,78; trouvé 5,74; Brome %, calculé 33; trouvé 32,2.

Il se forme en même temps une petite quantité d'un dérivé fondant à 252° (dibenzoxazolone éthane).

Bromopropénylbenzoxazolone ($R{=}CH_2{-}CBr{=}CH_2$) ($C_{10}H_9O_2NBr$: 254). — Préparé en traitant la benzoxazolone par le tribromopropane en présence de soude alcoolique à l'ébullition. Extraction à l'éther après dilution. Evaporation. Recristallisation dans l'alcool. F 119°. Azote %, calculé 5,51; trouvé 5,53. Brome %, calculé 31,49; trouvé 31,47.

Phénylbenzoxazolone ($R{=}C_6H_5$) ($C_{13}H_9O_2N$: 211). — On prépare d'abord l'orthohydroxydiphénylamine ([6]) (action du pyrocatéchol sur l'aniline) et on la traite soit par le phosgène, soit par le chlorocarbonate d'éthyle. Le produit obtenu est recristallisé dans le benzène puis dans l'éther. F 104°. Azote %, calculé 6,63; trouvé 6,60.

Xanthylbenzoxazolone ($C_{20}H_{13}$)(O_3N : 315). — La benzoxazolone donne un dérivé de condensation avec le xanthydrol. Il suffit de chauffer pendant 10 mn la benzoxazolone avec deux fois son poids de xanthydrol en présence d'acide acétique. On laisse cristalliser, essore, et lave à l'alcool. F 198°. Azote %, calculé 4,44; trouvé 4,38.

Acide benzoxazolone acétique. $R{=}CH_2{-}COOH$($C_9H_7O_4N$: 193). — Préparé en traitant la benzoxazolone par le monochloracétate de sodium à l'ébullition en présence d'éthylate de sodium. Diluer. Acidifier par l'acide chlorhydrique. Extraire à l'éther. Après concentration du solvant l'acide cristallise. F 180°. Poids moléculaire déterminé d'après l'acidité : 185°. Azote %, calculé 7,25; trouvé 7,4.

Diéthylaminoéthylbenzoxazolone. $R{=}CH_2{-}CH_2{-}N(C_2H_5)_2$. — On l'obtient en traitant la benzoxazolone par le chlorhydrate de chlorodiéthylaminoéthanol en présence de sodium et d'alcool absolu. Après ébullition prolongée, dilution, extraction à l'éther, on précipite le chlorhydrate brut par un courant d'acide chlorhydrique sec. Après recristallisation F 167-168°. Azote %, calculé 10,35; trouvé 10,25($C_{13}H_{18}O_2N_2$, HCl), Chlore %, calculé 13,12; trouvé 13,05.

L'*iodoéthylate* est obtenu par action de l'iodure d'éthyle sur le composé précédent. Recristallisation dans l'alcool absolu. Azote %, calculé 7,17; trouvé 7,17. Iode %, calculé 32,56; trouvé 32,5.

([6]) Deninger, *Journ. prakt. Chem.*, [2] 50, 1894, p. 89.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur les iso-α-irones actives et racémique et leurs dérivés.* Note de M. **Yves-René Naves**, présentée par M. Marcel Delépine.

La D.L-iso-α-irone a été dédoublée au moyen du N-amino-carbamate de L-menthyle. L'odeur est perceptible à des concentrations en racémique plus faibles que lorsqu'il s'agit des produits actifs.

L'attribution de la structure *trans* à l'iso-α-irone (*trans*-2.6-*cis*-2_1, 2_2-méthyl-6, α-ionone) (1) résulte de l'interprétation de caractères physiques (d, n_D) de la dihydro-iso-α-irone et de la dihydro-α-irone selon Auwers (2). Celle de la structure *cis* découle du fait que la dinitro-2.4-phénylhydrazone (DNP) racémique obtenue en milieu neutre ou faiblement acide F 103-103°,5, tandis que préparée en milieu fortement acide, elle fond à 120-121° (DNP de néo-iso-α-irone). Ce genre d'argument a servi à connaître les couples α-irone/néo-α-irone (3), γ-irone/néo-γ-irone (4).

La première synthèse d'iso-α-irone date de 1944 (5). La cétone est obtenue par la cyclisation des pseudo-irones (6) ou des iso-pseudo-irones (7) sous l'action des agents acides ou par la condensation de méthyl-6-cyclo-citrals avec l'acétone (8). Seul le trifluorure de bore, agissant sur la *trans*-pseudo-irone, donne en place d'iso-α-irone, des proportions importantes d'α-irone (6).

J'ai rencontré l'iso-α-irone dans l'huile essentielle d'iris (9), dont Günthard, Seidel et Ruzicka viennent de l'isoler par distillation, sous forme dextrogyre (10). En outre, l'isomère lévogyre, plus ou moins racémisé, a été obtenu par l'action des agents alcalins sur des fractions cétoniques d'essence d'iris (11).

Afin d'éliminer diverses incertitudes relatives aux caractères des iso-α-irones actives et racémique et à leurs dérivés, j'ai dédoublé la cétone au moyen du réactif de Woodward, la prétendue L-menthylhydrazide ou N-amino-carbamate

(1) Nomenclature : Naves, *Helv. Chim. Acta*, 32, 1949, p. 969.

(2) Naves, *Helv. Chim. Acta*, 31, 1948, p. 893, 1103, 1871; Seidel, Schinz et Ruzicka, *ibid.*, 32, 1949, p. 2102; Seidel et Ruzicka, *ibid.*, 35, 1952, p. 1827.

(3) Naves, *Helv. Chim. Acta*, 32, 1949, p. 612.

(4) Seidel et Ruzicka, *Helv. Chim. Acta*, 35, 1952, p. 1835.

(5) Naves, Grampoloff et Bachmann, *Helv. Chim. Acta*, 30, 1947, p. 1609; Naves, *ibid.*, p. 2221; Naves et Bachmann, *ibid.*, p. 2242; Naves et Grampoloff, *ibid.*, 32, 1949, p. 2552.

(6) Naves, *Helv. Chim. Acta*, 31, 1948, p. 1105, 1284; *Bull. Soc. Chim.*, 1950, p. D 104 et Mémoires à l'impression; Naves et Ardizio, *ibid.*, 1950, p. M 793.

(7) Grütter, Helg et Schinz, *Helv. Chim. Acta*, 35, 1952, p. 771.

(8) Favre et Schinz, *Helv. Chim. Acta*, 35, 1952, p. 1827.

(9) Naves, *Helv. Chim. Acta*, 31, 1948, p. 1287.

(10) Günthard, Seidel et Ruzicka, *Helv. Chim. Acta.*, 35, 1952, p. 1828; Seidel et Ruzicka, *ibid.*, p. 1837.

(11) Bächli, Seidel, Schinz et Ruzicka, *Helv. Chim. Acta.*, 32, 1949, p. 2102.

de L-menthyle (qui est l'hydrazide du carbonate acide de L-menthyle), déjà utilisé pour dédoubler l'α-ionone [12].

L'opération a été extrêmement laborieuse. Après 150 cristallisations, le rendement n'était encore que de 30 % de la théorie.

D-iso-α-ionylidène-N-amino-carbamate de L-menthyle, F 187-188° ; $[\alpha]_D^{20}$ + 266°,2 (benzène ; c. 5). Son diastéréoisomère fond à 178-179° ; $[\alpha]_D^{20}$ — 364° (benzène ; c. 5).

L'iso-α-irone en a été régénérée par hydrolyse au contact d'une solution aqueuse bouillante d'acide phtalique. Les caractères ci-après (*d*, *n*) sont les moyennes d'observations très proches :

$É_{1,8}$ 100°-101° ; d_4^{20} 0,9324 ; n_C^{20} 1,49617 ; n_D^{20} 1,50008 ; n_F^{20} 1,50959 ; $n_F - n_C$ 0,01342 ; RM_D 65,04 (calculée 63,73) ; $[\alpha]_D^{20}$ + 420° et — 413°.

Semicarbazone F 193°-194° ; $[\alpha]_D^{20}$ + 482°,30 ($CHCl_3$; c. 8) ; phényl-4-semicarbazone F 174-175° ; $[\alpha]_D^{20}$ + 405° ($CHCl_3$; c. 8) ; DNP F 117-118° ; $[\alpha]_D^{20}$ + 481° ($CHCl_3$; c. 8).

Dihydro-iso-α-irone : Semicarbazone F 147-148° ; $[\alpha]_D^{20}$ + 129°,5 ($CHCl_3$; c. 8) ; DNP F 88-89° ; $[\alpha]_D^{20}$ + 122°,75 ($CHCl_3$; c. 8).

Le mélange de la semicarbazone F 193-194° avec la semicarbazone de D.L-iso-α-irone F 164-165° fond à 165-168°. Celui de la DNP F 117-118° avec la DNP de D.L-iso-α-irone F 103-103°, 5 fond à 103-110°.

Tous ces produits ont été éprouvés par la microanalyse élémentaire et par la comparaison de leurs spectres infrarouges avec ceux des racémiques [13] sans qu'apparaisse d'anomalie.

L'odeur des iso-α-irones actives est de même note que celle du racémique, mais elle est moins puissante ; en grande dilution elle rappelle les odeurs de violettes de la méthyl 2_2, α-ionone et de la méthyl-2_4, α-ionone [14], contrastant avec l'odeur fine de framboises et d'iris de l'α-irone et de la néo-α-irone. La valeur de l'olfactie (nombre de molécules par centimètre cube au seuil de la perception de l'odeur) est d'environ 8.10^{12} pour les iso-α-irones actives et de 6.10^{11} pour la D.L-iso-α-irone contre 5.10^9 pour la D.L-α-irone [15].

GÉOLOGIE. — *Formations géorgiennes à Trilobites sur le pourtour de l'Anti-Atlas central.* Note de MM. **Georges Choubert** et **Pierre Hupé**, présentée par M. Paul Fallot.

Lors d'une tournée commune en avril 1953, nous avons essayé de suivre d'abord le long du flanc Sud de l'Anti-Atlas central, puis dans ses syn-

(12) Sobotka, Bloch, Cahnman, Feldbau et Rosen, *J. Amer. Chem. Soc.*, 65, 1943, p. 2061 ; Naves, *Helv. Chim. Acta*, 30, 1947, p. 769.

(13) Naves et Lecomte, *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 389 ; 234, 1952, p. 924, 1148.

(14) Naves, *Helv. Chim. Acta*, 31, 1948, p. 901, 1104 ; Naves et Ardizio, *Bull. Soc. Chim.*, 1950, p. M. 793 ; Naves, *ibid.*, 1953, p. M 556.

(15) Cas des α-ionones : Naves, *Helv. Chim. Acta*, 30, 1947, p. 771.

clinaux internes (Tagragra d'El Kaabia et O. Tamsift, J. Kissane) les niveaux à Trilobites reconnus en bordure du Sous et dans le synclinal d'Issafène (Anti-Atlas occidental) [1].

1. *Série schisto-calcaire* (zones à *Fallotaspis*, à *Choubertella* et à *Daguinaspis*). — Déjà, dans le synclinal de l'Issafène, cette série, devenue trop calcaire, ne comporte plus de Trilobites. A l'Est (vallée d'El Kaabia, synclinal de Tamsift-Agdz), elle revêt le faciès « schisto-calcaire oriental », où les schistes rouges et violacés sont plus importants que les schistes verts. L'ensemble est très littoral : les schistes montrent des ripple marks des swash marks de taille et d'orientation différentes selon les strates considérées, voire des mudcraks (route de Tagragra à Bou Azzer) signe d'émersions locales. Il semble qu'il faille abandonner l'espoir de trouver des Trilobites dans ces faciès littoraux.

2. *Série des schistes et grès terminaux.* — La coupe est fort belle à l'Ouest d'Akka, à Tamezrhar et à Tadakoust. Lithologiquement, elle s'apparente à celle d'Issafène : jusque très haut dans la série, les schistes résistants prédominent sur les grès; ces derniers ne se développent qu'au sommet. Les niveaux à Trilobites sont fréquents, mais les faunes diffèrent quelque peu de celles de l'Issafène. Si la zone à *Antatlasia* (découverte par W. Chazan) marque ici aussi la base des schistes, par contre la zone à *Neltneria* est peu fossilifère; de même nous n'avons pas rencontré de *Gigantopygus* et les *Saukiandidæ* sont rares. La mieux représentée est la zone à *Termierella*; elle se situe sous les grès supérieurs. Fait nouveau et très intéressant : des *Olenellidæ*, inconnus à ce niveau dans l'Issafène, sont, ici, abondants.

Sur la route Issafène-Akka (Imaouen), les « grès terminaux » prennent un développement considérable. De ce fait, le « complexe schisteux » devient peu puissant. Nous n'avons pu y reconnaître que la zone à *Neltneria :* les zones plus élevées sont entièrement envahies par les grès. A la base du « complexe schisteux », les bancs de calcaire scoriacé semblent monter relativement haut, ce qui expliquerait l'absence de la zone à *Antatlasia.* Plus à l'Est, à 30 km de Tata (piste Imiteq-Tata, à l'Est de Hassi Kerma), la coupe est sensiblement la même : les schistes comportent encore la zone à *Neltneria*; les grès, fort puissants, semblent stériles.

Par contre, à l'Est de Tata, les Trilobites disparaissent du fait d'un changement de faciès : les schistes deviennent roses et violacés, des teintes roses se montrent aussi dans les grès. Cette série à influences continentales

---

[1] P. Hupé, *Notes et Mém. Serv. Géol. Maroc*, n° 103, 1952, p. 402 et G. Choubert, *XIXe Congrès Géol. Internat. Alger*, 1952. *Monographies régionales*, série 3, Maroc, n° 6, p, 97-107.

prononcées, se développe dès la transversale d'Akka Iguirene. Elle se retrouve dans les synclinaux de Tagragra-El Kaabia et de Tamsift-Agdz.

3. Mais c'est surtout le niveau tout à fait terminal du Géorgien situé au-dessus des « grès terminaux », exactement au mur de la série acadienne, qui, dans l'Anti-Atlas central, présente un intérêt particulier.

Dans la région de Tadakoust-Tamezrhar, il semble stérile ou ne montre que de rares Trilobites indéterminables. Il devient fossilifère au Nord-Est d'Akka et près de Hassi Defilia, nous avons récolté, au toit des grès, *Myopsolenus magnus*, Trilobite caractéristique des couches terminales du Géorgien dans le Sous.

Plus à l'Est, sur la piste d'Imiteq à Tata (30 km à l'Ouest de Tata), on observe, au même niveau, un banc violet, séparé des « grès terminaux » par 50 à 60 m de schistes verts et surmonté par d'autres schistes à cachet franchement acadien. Ce niveau repère, très fossilifère est rempli de Brachiopodes. *Il présente en outre cette particularité, tout à fait inattendue et encore unique au monde, de renfermer à la fois des* Protolenus *et* Kingaspis, *formes typiques du Géorgien supérieur et des* Paradoxides, *genre caractéristique de l'Acadien. Le banc repère violet se situe donc exactement à la limite du Géorgien et de l'Acadien.*

Le même niveau violacé, avec la même faune, affleure à l'Est de Tata (à mi-chemin d'Akka Iguirene). Il existe aussi, mais moins fossilifère, au Nord d'Akka Iguirene (piste de Targant); les schistes verts sous-jacents ont fourni ici des thorax attribuables à *Myopsolenus magnus*. La couche violacée à Brachiopodes affleure dans la berge de l'oued Targant, en aval du radier de la piste automobile.

Enfin, près d'Agdz (Ourika n'Ourmast, O. Gleuh dans la Koudiat) les grès roses géorgiens (« grès terminaux ») sont séparés de la barre gréseuse qui marque la base des schistes acadiens, par environ 30 m de schistes verts et gris, comportant vers leur sommet des lentilles de calcaire roux à Brachiopodes, Crinoïdes et Trilobites. Il s'agit là de la « brèche à Micmacca », découverte en 1933 par J. Bondon (²) et caractérisée en particulier par *Kingaspis* et *Protolenus* (¹). Le parallélisme des couches contenant la « brèche à Micmacca » et de la zone *Myopsolenus magnus* ne présente ainsi plus de doute.

Signalons pour terminer la présence, au Tizi n'Tichka, du même niveau repère violacé à Brachiopodes, à quelques mètres au-dessus du célèbre « calcaire rose » à Trilobites, étudié jadis par L. Neltner (³) puis par

---

(²) J. Bondon et L. Neltner, *Comptes rendus*, 197, 1933, p. 170.
(³) L. Neltner, *Notes et Mém. Serv. Mines et Carte Géol. Maroc*, n° 42, 1938, p. 143-146.

M. Gigout ([4]), qui recouvre, en transgression, les rhyolites du Bou Ourioul (Précambrien III).

GÉOLOGIE. — *Sur la présence d'accumulations phosphatées au Cameroun, au Dahomey et au Togo.* Note de M. **Léon D. Visse**, présentée par M. Paul Fallot.

L'auteur annonce la découverte d'accumulations phosphatées plus ou moins importantes au Cameroun, au Dahomey et au Togo. Ces découvertes accordent une importance insoupçonnée à la côte occidentale du continent africain dans le problème de la genèse des phosphates.

Au cours de l'étude (mars-mai 1952), des bassins sédimentaires du Bas-Cameroun, du Bas-Dahomey et du Bas-Togo, j'ai reconnu l'existence d'une importante sédimentation phosphatée dans ces trois territoires, et délimité les zones géographiques et stratigraphiques d'accumulation maximum.

Au Cameroun, la sédimentation phosphatée se manifeste à la base et au sommet de la série marine dite de la Bongué, qui s'intercale dans les épaisses formations détritiques sablo-gréseuses de la formation de la Dizangue.

Dans les termes inférieurs de la séquence lithologique locale, constituée d'argiles sableuses noires, s'individualisent, dans un horizon peu épais (1 à 2 m), des nodules sphériques ($d = 1$ à 3 cm) de phosphate de chaux siliceux ($P_2O_5 = 15$ à 18 %), très peu radioactif. Par sa composition chimique, ses caractères morphologiques et la nature pétrographique de son exogangue, ce phosphate est semblable à celui du Dinantien des Pyrénées françaises.

A la partie supérieure de la séquence, dans les termes calcaires qui surmontent les facies détritiques argilo-sableux, on note quelques faibles concentrations en anhydride phosphorique (5 à 8 %), et à la limite des deux formations apparaissent des galets phosphatés (12 à 18 % de P_2O_5).

Au Dahomey, où des indices avaient été signalés ([1]), la partie terminale de la série marine de la Lama (Éocène) est constituée par des marnes pré-phosphatées ([2]) dans lesquelles la sédimentation phosphatée est représentée par des coprolithes qui accusent une radioactivité nullement négligeable.

([4]) *Sur trois affleurements de terrains anciens situés entre le Rdat et la Tessaout*, Vigot, Paris, 33 pages, 1937.

([1]) *Bulletins du Service des Mines de l'A. O. F.* et Rapport de M. Slansky, 1951.

([2]) L. D. Visse, *Faciès phosphatés* [*Congrès de Sédimentologie*, Paris, 1953 (sous presse)].

L'érosion des marnes a parfois libéré ces coprolithes, et le ruissellement les a concentrés dans les bas-fonds topographiques, en amas superficiels généralement peu importants; leur exploitation n'est pas impossible (région de Toffo par exemple).

Mais les caractères pétro-chimiques de la séquence lithologique laissent supposer l'existence d'une sédimentation phosphatée plus importante qui se manifeste localement, dans les termes finaux du cycle sédimentaire, par une répétition plus fréquente et une augmentation d'épaisseur des récurrences coprolithiques.

Au Togo, à l'Est et à l'Ouest du fleuve Haho, la sédimentation phosphatée apparaît également à la partie supérieure de la série stratigraphique locale qui est le prolongement vers l'Ouest de la série de la Lama. Des assises marneuses préphosphatées à coprolithes admettent des intercalations de phosphate de chaux argileux de texture pseudoolithique. Elles sont surmontées par une sédimentation phosphatée ($P_2O_5 = 20$ à 38 %) plus conséquente et bien individualisée en couches, avec apparition de silex dans la masse et développement du caractère coprolithique.

Les sédiments phosphatés présentent alors une teneur en uranium comparable à celle de certains phosphates sénégalais (Lam-Lam par exemple).

Exceptionnellement, des fragments, vraisemblablement remaniés, de phosphate alumino-calcique prennent place dans les faciès argileux décalcifiés et légèrement rubéfiés qui affectent localement les séries marneuses de la Lama (Togo).

Depuis leur découverte, les accumulations phosphatées du Cameroun, du Dahomey et du Togo font l'objet d'une étude active en vue de leur exploitation éventuelle. Néanmoins, les résultats obtenus ne permettent pas encore de formuler une conclusion à ce sujet.

Du point de vue géologique, la découverte de véritables accumulations phosphatées au Cameroun, au Dahomey et au Togo établit une liaison fondamentale entre les importantes accumulations de phosphates sédimentaires d'Afrique du Sud, du Moyen-Congo ([3]), du Nigéria, du Sénégal, du Rio de Oro et du Maroc, auxquelles s'ajoutent les séries préphosphatées santonienne et danienne du Gabon. Elle met en évidence l'importance insoupçonnée de la sédimentation phosphatée sur toute la côte occidentale du continent africain, sédimentation qui s'est plus ou moins poursuivie, suivant les régions, du Santonien au Lutétien.

Malgré l'existence du gisement de phosphate de chaux de l'État de

---

([3]) L. D. Visse, *Les gisements de phosphate au Moyen-Congo et leur concentration industrielle*. 39 pages, Paris, 1950.

Pernambouc (Brésil) ([4]), il faut souligner la dissymétrie qui affecte la répartition géographique de la sédimentation phosphatée sur les deux bords de l'Océan. Elle s'explique vraisemblablement par la remontée permanente, au cours des temps, d'eaux froides riches en phosphore sur la côte africaine. Par contre, la dérive superficielle des eaux chaudes, pauvres en phosphore, vers les côtes du continent sud-américain ne fut pas favorable à un développement maximum des dépôts phosphatés.

OCÉANOGRAPHIE. — *Hydrodynamique et sédimentation des fonds de calanques.* Note de M. **Jean-Joseph Blanc**, présentée par M. Louis Fage.

Des conditions hydrodynamiques particulières liées aux houles obliques de vent d'est déterminent dans les fonds de calanques un déplacement des masses d'eau en « cardioïde ». L'érosion sur le fond reste liée à ces dispositions et les mattes des herbiers de Posidonies régressent suivant l'axe du mouvement. L'érosion des mattes dans les calanques caractérise leur degré d'évolution hydrodynamique depuis le Flandrien.

Les calanques de la région de Marseille sont orientées NNW-SSE. Ces calanques demeurent abritées du Mistral et de la Tramontane (bons mouillages) car ces vents « soufflant de terre » déterminent un fort clapot dont l'action ne fait qu'engraisser légèrement la plage. Les fortes houles de Mistral se réfractent sur les pointes occidentales et s'amortissent considérablement. Seule l'action des vents d'Est et des vents du Sud (ces derniers assez rares) se traduit par de fortes houles obliques à l'intérieur des calanques.

1. *Action de la houle oblique de vent d'Est.* — Du fait de cette obliquité, les premiers rouleaux déferlent près de l'extrémité orientale de la calanque qui est l'extrémité « sous le vent ». A partir de ce point de contact se développe une onde réfractée dont la propagation le long de la plage rappelle celle d'une onde plane dans un milieu isotrope (principe d'Huyghens). Ainsi, de proche en proche, naît une onde le long de la crique, donnant un petit transfert latéral NE-SW (vitesse de déplacement des galets : 0,6 m/mn). Le côté de la calanque situé au contact des premiers rouleaux (partie orientale) s'érode, tandis que s'ensable le côté opposé. Cependant, les érosions sont compensées, dans une certaine mesure, par les accumulations de tempêtes, empruntées aux matériaux des petits fonds.

2. *Les dérives et les mouvements des masses d'eau.* — La position de flotteurs lestés et leur position par rapport à d'autres flotteurs-repères mouillés sur le fond, permet de déterminer le sens et la vitesse des dérives.

1° Jusqu'à une faible distance du rivage (15 m), le mouvement de l'eau

([4]) L. D. Visse, *Le gisement de phosphate de Récife*, 53 pages, Paris, 1951.

se fait vers le rivage conformément à l'obliquité initiale des houles de vent d'Est.

2° A partir d'une distance de 15 m jusqu'à 25-30 m du rivage, il existe une zone d'indétermination : les flotteurs restent immobiles durant un intervalle de temps variant de 0 à 7 mn. Puis, l'on assiste à un très brusque départ à une vitesse de 2-3 m/mn. Les flotteurs s'orientent dans un sens déterminé : une partie d'entre eux se dirige vers le rivage très rapidement (3-4 m/mn) par dérive oblique de la houle; l'autre partie se dirige lentement vers le large *malgré la houle et le vent portants vers la terre.* A une quarantaine de mètres du rivage s'observe une zone de distribution des dérives et les flotteurs sont considérablement ralentis (0,30 m/mn), voire arrêtés avant de s'orienter définitivement. Enfin, quelques flotteurs dérivent rapidement vers le large (2 m/mn) en rasant la paroi occidentale de la calanque, toujours malgré houle et vent portants vers la terre.

3° Au delà de la zone de distribution des dérives, vers le large, les flotteurs suivent la houle oblique et se dirigent vers le rivage.

La zone où s'orientent les dérives (zone neutre) semble correspondre au lieu d'interférences de la houle oblique entrant dans la calanque et de l'onde de déplacement latéral le long du fond de la calanque. Ceci pourrait expliquer les espèces de « battements » présentés par les mouvements des flotteurs, ces derniers pouvant rester complètement immobiles durant plusieurs minutes (opposition de phases), puis s'orienter brusquement suivant une direction déterminée. Quoiqu'il en soit, le mouvement général des masses d'eau dans le fond des calanques présente un tracé rappelant celui d'une courbe en forme de cardioïde. La condition nécessaire (mais non suffisante) de cet état hydrodynamique, caractérisant le régime des calanques, est l'obliquité de la houle incidente. En effet, les criques où la houle pénètre « droite » par rapport au fond, ne présentent jamais ce retour au large et ces déplacements en « cardioïde ». L'angle de la houle incidente avec le tracé du fond de la calanque conditionne la position de la zone de retour des masses d'eau, position le plus souvent dissymétrique, c'est-à-dire décalée par rapport à l'axe géographique de la calanque. Chaque calanque du fait de son orientation par rapport aux houles de vent d'Est a son angle et sa « cardioïde » caractéristiques.

3. *Modalités de la sédimentation dans les calanques.* — Les phénomènes les plus importants s'effectuent par vent d'Est. Les observations directes sur le fond montrent que la dispersion se fait vers le large par saltation et traction. L'undertow naît à la zone d'arrachement du rivage et d'une partie des sédiments sollicités à la fois par le transfert latéral et par le retour au large. L'undertow a *une vitesse et une intensité inversement proportionnelles à la dérive de surface.* L'érosion est maximum sur le fond correspondant à « l'axe » de la « cardioïde ». J'ai vu, par forte houle de vent d'Est,

progresser *l'affouillement de la matte des herbiers de Posidonies*, de petits galets peuvent même se déplacer à plusieurs mètres de profondeur. Ainsi s'expliquent les intermattes et les mattes dissymétriques présentant des « tombants » abrupts de plusieurs mètres. Sous l'action de l'érosion des courants de fond, la matte des herbiers de Posidonies régresse dans les fonds de calanques par le recul incessant du « tombant » sapé à la base. Cette dissymétrie reste liée à celle de la « cardioïde » et à la présence de houles obliques.

L'on observe dans les fonds de calanques des sillons dus à d'anciens « undertows », sillons colmatés par la suite par des stocks sableux empruntés aux petits fonds et résultant de l'évolution hydrodynamique normale du littoral. Ces colmatages peuvent être caractérisés par une granulométrie hétérogène. A la faveur de conditions particulières, l'herbier peut s'installer à nouveau dans les anciens sillons.

Une zone de troubles jalonne le sillon d'érosion du « tombant » de la matte. Ces troubles gagnent la zone de dérive au large et la fraction granulométrique mise en suspension décrit la « cardioïde ». Ainsi, depuis le Flandrien, le front d'érosion des mattes progresse d'Ouest en Est et le degré d'évolution relative des calanques est indiqué par la position du « tombant » de l'herbier par rapport à l'axe géographique de la crique (toutes choses étant égales par ailleurs). Des études détaillées sont en cours.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Un nouveau procédé de multiplication végétative du Pin maritime.* Note (*) de M. **Roger David**, présentée par M. Raoul Combes.

La multiplication végétative du Pin maritime peut être réalisée par un procédé intermédiaire entre le bouturage et le marcottage. On provoque la formation de jeunes racines sur un rameau de Pin maritime restant en place sur l'arbre et on prélève ce rameau lorsque les racines ont atteint quelques centimètres de longueur, le rameau mis ensuite en terre dans des conditions convenables d'humidité s'enracine normalement.

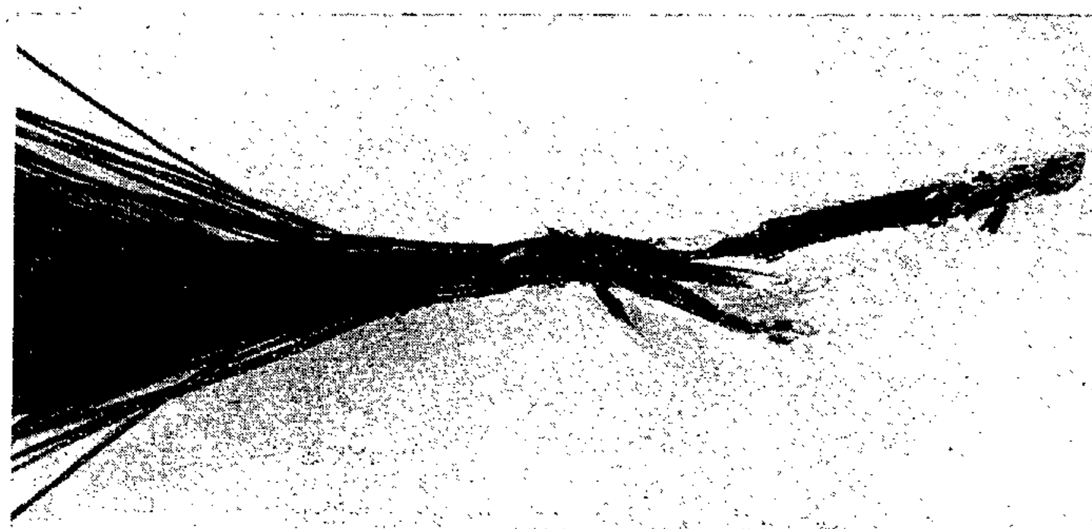
J'ai donné précédemment ([1]) la technique qui m'a permis d'obtenir l'enracinement de boutures de Pin maritime. Elle est constituée essentiellement par les opérations suivantes. On pratique une décortication annulaire sur un rameau, on provoque la formation d'un bourrelet cicatriciel à l'aide d'une pâte de lanoline contenant de l'acide indol-acétique puis on coupe le rameau au niveau de la décortication et on le place ensuite

(*) Séance du 28 octobre 1953.

([1]) *Comptes rendus*, 228, 1949, p. 1047.

dans des conditions propres au bouturage (en serre ou sous châssis) en veillant à ce que les aiguilles soient très souvent mouillées par un système d'arrosage convenable. Dans ces conditions, certaines boutures s'enracinent au bout d'un temps plus ou moins long (de l'ordre de quelques mois).

J'ai indiqué ([2]) que le pourcentage des boutures enracinées varie suivant les conditions du milieu. Il est légèrement favorisé : par un éclairage d'appoint, par un substratum constitué par des particules d'une taille supérieure à celles de grains de sable, par un prélèvement effectué à l'automne; enfin, il paraît d'autant plus difficile à réaliser que l'arbre est plus âgé. Ce pourcentage varie entre 4 et 80 %.



Rameau de Pin maritime ayant formé cinq racines adventives au-dessus de la décortication annulaire. On remarque que la tige est beaucoup plus épaisse au-dessus de la décortication qu'au-dessous.

Dans le but d'améliorer cette technique de multiplication végétative du Pin maritime, de nouvelles expériences ont été effectuées de la manière suivante. Après avoir réalisé une décortication annulaire, on enduit la partie supérieure de la blessure avec une pâte de lanoline contenant de l'acide indolacétique (0,3 à 3 % suivant les expériences), on entoure ensuite cette blessure avec une certaine quantité de mousse (*Sphagnum* ou *Dicranum* par exemple) imbibée d'eau, que l'on maintient à l'aide de raphia, enfin on recouvre le tout d'une feuille assez imperméable : papier sulfurisé ou, mieux encore, nylon, afin d'empêcher partiellement au moins et pendant plusieurs mois, l'évaporation de l'eau.

Des expériences ont été faites avec cette technique sur des arbres d'une dizaine d'années. Dans ces conditions, j'ai constaté, comme précédemment ([1]) que la croissance en épaisseur de la tige est beaucoup plus grande au-dessus de la décortication qu'au-dessous. Mais, en outre, des ébauches de racines apparaissent sur le bourrelet de cicatrisation situé à la partie

([2]) *Le Botaniste*, 37, 1953.

supérieure de la blessure, elles s'accroissent normalement au sein de la mousse. Le nombre (1 à 10) de ces organes néoformés varie suivant les sujets et leur épaisseur est de l'ordre de 2 à 6 mm. Les rameaux sont prélevés lorsque les racines sont sur le point de percer l'enveloppe imperméable c'est-à-dire lorsqu'elles atteignent 5 à 6 cm de longueur. L'aspect de ces organes est alors le suivant. Le point végétatif (petit cône de 2 à 3 mm de hauteur) est parfaitement blanc; la partie cylindrique qui fait suite est assez fortement colorée par un pigment anthocyanique pourpre violacé lorsque les racines sont exposées à la lumière, ce pigment fait défaut lorsque les racines sont dans la partie centrale de la masse de la mousse et se trouvent ainsi à l'obscurité; la partie supérieure de la racine voisine du cal de cicatrisation est brunâtre.

Lorsque ces racines sont ainsi bien formées, le rameau est sectionné au niveau de la décortication puis est mis en pot contenant un mélange de sable et de terreau; on assure par une technique convenable une humidité aussi constante que possible aux feuilles pendant un temps suffisant pour que l'enracinement devienne définitif.

Ces expériences ont été commencées au début de cette année 1953. J'ai pu ainsi constater que la rapidité de la rhizogenèse varie suivant la saison. Ainsi, pour des décortications effectuées le 20 mars et le 22 avril j'ai constaté que les divers rameaux expérimentés étaient pourvus de racines quatre mois après l'opération. Mais, au bout du même temps, pour des décortications effectuées le 11 mai, six rameaux seulement se sont enracinés sur dix essayés. Enfin, dans le cas de décortications effectuées le 18 juillet, la plupart des boutures présentent seulement à la mi-octobre, un cal assez volumineux avec ou sans ébauches de racines; toutefois, sur un des arbres expérimentés j'ai constaté que sur sept rameaux essayés, six ont formé des racines (de 1 à 6 cm de longueur).

Le temps nécessaire pour que le cal soit suffisamment développé afin de pouvoir donner naissance à des ébauches de racines paraît être de trois mois environ lorsque les décortications sont effectuées en mars ou avril, il devient plus long lorsqu'elles sont pratiquées plus tardivement : de mai à juillet. Lorsque les décortications sont effectuées pendant l'hiver, janvier par exemple, le cal de cicatrisation ne commence à se former qu'au moment de la reprise de l'activité végétative de l'arbre.

En résumé, dans les conditions que nous venons de décrire la multiplication végétative du Pin maritime paraît assez aisément réalisable. Avec cette technique, les boutures sont mises en terre lorsqu'elles possèdent déjà des racines bien différenciées, elles survivent donc et s'enracinent convenablement presque à coup sûr. Il reste cependant à déterminer d'une façon aussi précise que possible les conditions donnant le pourcentage maximum de réussite et à expérimenter, en vue de la sélection

du Pin, sur des arbres dont on a pu apprécier le rendement en gemme, c'est-à-dire âgés de plus de 30 ans.

MYCOLOGIE. — *Sur l'asque des Lichens du* g. Pertusaria *et son importance phylogénétique*. Note (*) de Mlle **Marie-Agnès Galinou** et M. **Marius Chadefaud**, présentée par M. Roger Heim.

Conformément à la règle (1), les asques des Lichens du g. *Pertusaria*, remarquables par leur grande taille et le volume de leurs spores, ont leur paroi formée d'une *tunique externe* mince, réfringente, d'une *tunique interne* moins réfringente, susceptible de s'épaissir en s'imbibant d'eau, et d'un *appareil apical* qui, dans le sommet de l'asque, remplace la tunique interne, dont il n'est sans doute qu'une différenciation. L'ensemble est colorable par l'iode, en bleu, et par le rouge Congo. L'appareil apical (*fig.* 1 et 2)

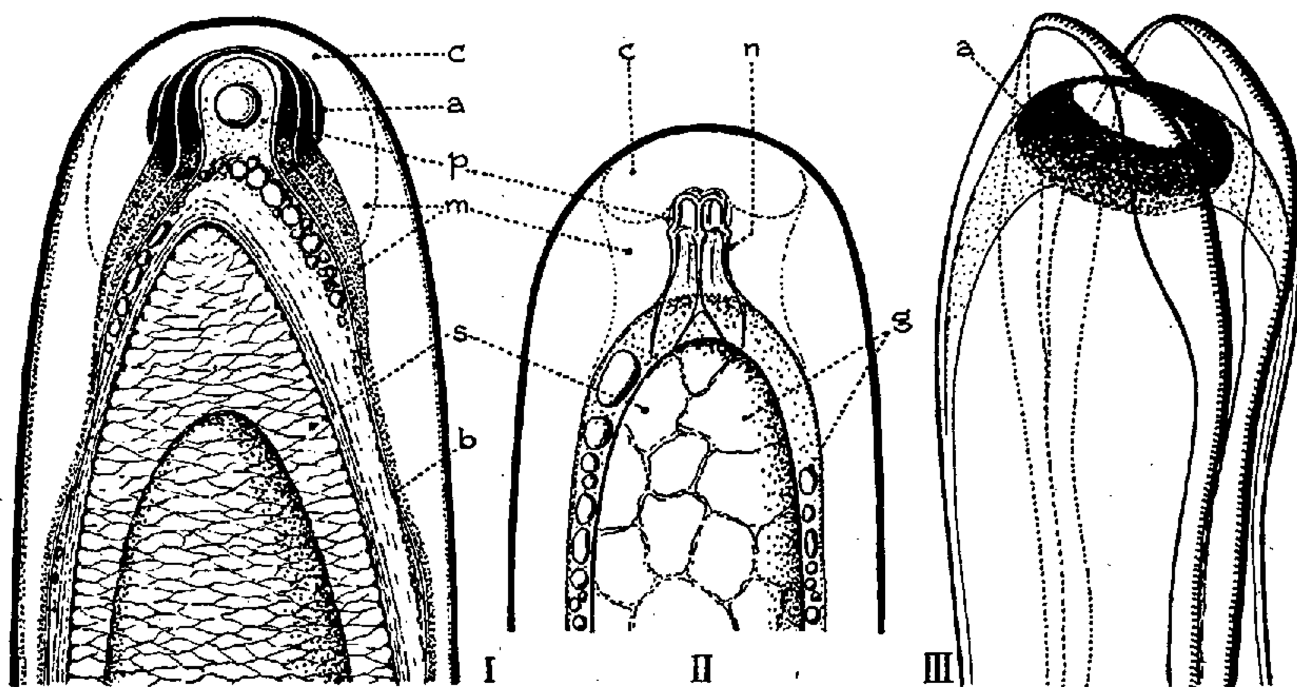


Fig. 1 à 3 : *Asques de Pertusaria.* — En 1, appareil apical de *P. leioterella*, coloré à l'iode; en 2, nasse apicale de *P. communis*, sans coloration; en 3, déhiscence de l'asque chez les *P.* (figure synthétique) : *c*, coussinet apical; *a*, anneau apical; *p*, ponctuation apicale; *m*, manchon périapical; *s*, spores à paroi épaisse, complexe, ridée en réseau, et à contenu bourré de lipides (*g*); *b*, bourrelet délimitant la chambre sous-apicale; *n*, nasse apicale (*voir* le texte; les asques de toutes les espèces étudiées ont sensiblement même constitution).

entoure la *ponctuation apicale* (*p*) et la *chambre sous-apicale* (délimitée par le bourrelet *b* du sac interne). Il se compose de plusieurs couches emboîtées les unes dans les autres, un peu comme les tuniques d'un oignon. Un peu plus complexe que ne l'a vu, dans son très intéressant Mémoire sur les asques des Lichens, F. Magne (2), il comprend :

(*) Séance du 28 octobre 1953.

(1) *Voir* M. Chadefaud, *Revue de Mycologie*, 7, 1942, p. 57.

(2) Voir *Revue bryologique et lichénologique*, 15, 1946, p. 203.

1° un *coussinet apical* (*c*), souvent peu net, non ou peu iodophile, constitué par la couche la plus externe;

2° un *manchon périapical* (*m*) bien plus net, constitué par les autres couches, qui sont au contraire nettement amyloïdes, et dont les parties marginales amincies tapissent la paroi de la chambre sous-apicale;

3° un *anneau apical*, encore plus fortement amyloïde que le manchon, constitué par les parties centrales différenciées des couches composant celui-ci, et enveloppant la ponctuation apicale;

4° enfin, une belle *nasse apicale* (*n*), tout à fait typique, solidaire de la couche périphérique de l'épiplasme, dans la ponctuation apicale et la chambre sous-apicale.

Ainsi constitué, cet appareil est très remarquable par la possession simultanée d'une *nasse* typique et d'un *anneau* amyloïde, et par le caractère fruste de celui-ci, qui n'est que la région centrale différenciée du manchon, sans limite rigoureusement définie vis-à-vis du reste de celui-ci. De plus, les asques des *Pertusaria* ont un mode de déhiscence singulier (*fig.* 3) : au-dessus de l'appareil apical, la tunique externe se fend longitudinalement en deux lèvres, dont les bords s'enroulent généralement vers l'extérieur, de façon à former un bourrelet fortement colorable par l'iode et le rouge Congo; très souvent, ce bourrelet se prolonge jusque vers la base de l'asque, dont la paroi se trouve ainsi subdivisée en deux « valves »; les spores sortent entre les lèvres de la fente, après avoir traversé la ponctuation, autour de laquelle l'anneau forme sphincter; après leur émission, les deux « valves » s'aplatissent.

Les *Pertusaria* ont de la sorte des asques d'un type à la fois très complet, *synthétique*, et relativement *fruste*, donc d'un type qu'on est droit de juger *archaïque*, et qui peut permettre de comprendre comment les asques ont évolué :

1° que l'anneau, au centre du manchon, se différencie davantage, et accentue son individualisation, qu'il en aille de même, au-dessus, du coussinet, et qu'en même temps la nasse devienne, ou soit remplacée par un *manubrium*, et l'on obtiendra un asque du type *annellé*, comparable à celui des Sphæriales, par exemple des *Hypocopra* (3);

2° qu'au contraire l'anneau et le coussinet ne soient pas différenciés, mais que par contre subsiste intacte la nasse, et l'on aura un asque du type *nassé*, tel que, par exemple, celui des *Pleospora* (4);

3° enfin, une déhiscence par fente bilabiée se retrouve chez certaines Pezizes operculées, notamment celles du g. *Streptotheca* Vuillemin; chez les autres, la fente, au lieu d'être longitudinale, prend une forme en fer

---

(3) *Voir* M. Chadefaud, *Comptes rendus*, **236**, 1953, p. 513.

(4) *Voir* M. Chadefaud, *Bull. Soc. Bot. de France*, **93**, 1946, p. 128.

à cheval, délimitant un opercule à charnière; il y a ainsi chez les Pertusaires une certaine prémonition même du type *operculé*.

Ces remarques peuvent avoir un intérêt phylogénétique assez considérable. Que les *Pertusaria* aient des asques d'un type archaïque, à la fois synthétique et fruste, qui se retrouve chez d'autres *Lécanorales* (notamment des *Lecanora*), mais non chez les Discomycètes non lichénisants, peut indiquer qu'une bonne partie au moins des Discolichens se sont détachés de la souche des Discomycètes à un niveau très bas de l'évolution, antérieur à celui des Hélotiales (annellées), des Lécanidiales (nassées) et des Pézizales (operculées). Ce niveau devrait être proche de la souche initiale d'où sont issus, d'une part les Ascoloculaires, au moins généralement nassés, d'autre part les Ascohyméniés, au moins pour la plupart annellés.

GÉNÉTIQUE ÉVOLUTIVE. — *Activité sexuelle des femelles et des mâles de deux souches mutantes de* Drosophila melanogaster. Note de M. **Ernest Bösiger**, présentée par M. Maurice Caullery.

Dans une Note antérieure (¹) j'ai montré qu'il existe une forte sélection sexuelle dans des populations expérimentales de *Drosophila melanogaster*, constituées par les deux souches mutantes « *cinnabar* » (*cn*) et « *vermillon* » (*v*). Les expériences permettaient d'établir les hypothèses suivantes :

1. La réceptivité et l'activité sexuelle sont plus faibles chez les femelles *cn* que chez les femelles *v*.

2. L'activité sexuelle des mâles *cn* dépasse fortement celle des mâles *v*.

3. Ni les femelles, ni les mâles, ne montrent une préférence sexuelle pour leurs partenaires.

Dans la présente Note, des données nouvelles sont exposées à l'appui de ces trois hypothèses. Pour obtenir de plus amples renseignements sur le comportement des femelles et des mâles des deux souches, quatre sortes de croisements par couple ont été effectués. Une femelle et un mâle, âgés de 12 h, sont placés dans un tube de culture. Après 12 jours de contact, on procède au recensement des femelles qui ont donné une descendance. Les conditions de ces expériences sont donc assez différentes de celles des populations expérimentales décrites dans une Note antérieure (¹), où les femelles et les mâles ne restent en contact que pendant 48 heures. Les résultats sont groupés dans le tableau ci-après sous le chiffre I.

(¹) *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 934.

	Couples ♀♀ ♂♂.	Nombre de couples.	Nombre des couples fertiles.	Fréquence des couples fertiles.	Fréquences moyennes de couples fertiles calculées pour les deux types de ♀♀	et de ♂♂
I	*cn* × *cn*	325	240	73,9 % ± 2,4	66,3 % ± 2,1	76,9 % ± 1,7 (*cn* × *cn* et *v* × *cn*)
	cn × *v*	200	108	54,0 % ± 3,5		57,5 % ± 2,5 (*cn* × *v* et *v* × *v*)
	v × *v*	200	122	61,0 % ± 3,4	72,5 % ± 2,0	
	v × *cn*	302	242	80,2 % ± 2,3		
II	*cn* × *cn*	1344	831,5	61,8 %	67,9 %	
	cn × *v*		81,5	6,1 %		
	v × *v*	1064	67,5	6,3 %	88,9 %	
	v × *cn*		878,5	82,6 %		

La différence entre les fréquences des croisements fertiles de femelles *cn* avec des mâles *cn* et de femelles *v* avec des mâles *cn* n'est pas significative. Le même fait se retrouve pour les mâles *v*. L'hypothèse semble donc confirmée, selon laquelle les deux types de mâles n'ont pas de préférence sexuelle. Mais, par contre, on trouve un grand décalage, hautement significatif, entre l'activité sexuelle des deux types de mâles. Il s'exprime par une moyenne de 76,9 % de femelles fécondées par les mâles *cn* et 57,5 % de femelles fécondées par les mâles *v*. L'activité sexuelle plus forte des mâles *cn* est donc confirmée, même dans ces croisements par couple, où une femelle reste en présence d'un seul mâle pendant 12 jours.

Sous le chiffre II du tableau, on trouve les fréquences des femelles fécondées par les deux types de mâles, dans les populations expérimentales qui ont été décrites dans une Note antérieure [1]. La comparaison avec les croisements par couple, montre tout de suite que l'avantage des mâles *cn* est beaucoup plus fort dans les populations expérimentales. Il est évident que les mâles plus actifs ont un champ d'action beaucoup plus large, dans une population, que dans un couple isolé. Les excitations olfactives et visuelles sont également plus fortes dans une population, qui a de ce fait un effet stimulant. D'autre part, le contact prolongé pendant 12 jours dans les croisements par couple, atténue l'effet des différences dans l'activité sexuelle des mâles.

Quand on calcule la fertilité moyenne, atteinte par les femelles *v* avec les deux types de mâles, on constate une différence significative entre les croisements par couple, où elle est de 72,5 % et les populations, où elle s'élève à 88,9 %. Les femelles *v* sont plus réceptives dans les populations que dans un couple. La présence de plusieurs partenaires, les excitations multipliées, semblent stimuler les femelles *v*, effet déjà constaté chez les mâles *cn*.

La fertilité moyenne des femelles *cn* est sensiblement la même dans les deux types d'expériences. Elle atteint 66,3 % dans les croisements par couple, et 67,9 % dans les populations expérimentales. Elle monte pourtant dans deux des populations expérimentales bien au-dessus de ces moyennes ([1]).

Quand on compare, dans le groupe II, la fréquence des deux types de femelles fécondées par les mâles *cn*, on constate que les femelles *v* s'accouplent plus fréquemment avec les mâles *cn* que les femelles *cn*. On pourrait voir là une préférence sexuelle des femelles *v* pour les mâles *cn*. Mais les conclusions tirées des expériences présentées dans une Note antérieure s'opposent à cette interprétation ([1]). La différence entre les 61,8 % de femelles *cn* et les 82,6 % de femelles *v* fécondées par les mâles *cn*, exprime simplement la réceptivité plus élevée des femelles *v*, dont profitent seulement les mâles *cn*, et qui ne se manifeste pratiquement pas dans les conditions particulières des croisements par couple.

PARASITOLOGIE. — *Sur une métacercaire de la Sardine et ses affinités avec le groupe* Rhodometopa. Note de M. **Jean Timon-David**, présentée par M. Louis Fage.

Les sardines pêchées en Méditerranée, près de la côte de Provence, hébergent avec une très grande fréquence une métacercaire dont j'ai pu établir les affinités en me basant sur l'anatomie et, en particulier, sur la structure de l'appareil excréteur. Cette disposition très remarquable est, en effet, identique à celle qui existe chez les cercaires du groupe *rhodometopa* Ch. Perez; elle est tellement caractéristique qu'elle constitue un précieux point de repère pour suivre les étapes du cycle évolutif. C'est ce qu'avait déjà reconnu Horace W. Stunkard ([1]) qui écrivait (1932, p. 326) : « The system is so peculiar and characteristic that it will afford a quick and certain criterion for the identification of later stages of the life history ».

Cercaria rhodometopa a été sommairement décrite en 1924 par Ch. Perez ([2]) chez *Turritella communis* Risso; son étude a été reprise avec soin par H. W. Stunkard (1932). Ultérieurement, Miss Miriam Rothschild ([3]) (1935), travaillant à Plymouth et à Naples, a montré qu'il existe chez *Turritella communis* une série de formes extrêmement voisines (six espèces nouvelles) constituant ce qu'on peut appeler « le groupe *rhodometopa* ». L'appareil excréteur de toutes ces cercaires présente la même

---

([1]) *Parasitology*, **24**, 1932, p. 324-327.
([2]) *Bull. Soc. Zool. Fr.*, **49**, 1932, p. 341-343.
([3]) *Parasitology*, **37**, 1935, p. 152-170.

disposition générale. Parmi les caractères utilisés pour les différencier, on peut citer la position de l'acetabulum, le nombre des diverticules de l'appareil excréteur, les dimensions des granulations qu'il contient, la présence ou l'absence de pigment rose.

Miss Rothschild a émis l'hypothèse que le second hôte devait être un Poisson, mais n'a pu réussir à réaliser la contamination expérimentale chez une série d'espèces (la Sardine n'a pas été essayée). Tout récemment (juin 1953), C. A. Wright (4) a proposé l'hypothèse d'une relation entre les cercaires du groupe *rhodometopa* et le genre *Renicola*.

Les kystes que j'ai observés chez la Sardine (5) sont particulièrement abondants dans les cœcums pyloriques; ils peuvent aussi être localisés dans la paroi de l'intestin ou dans le mésentère; ils sont ovoïdes et mesurent 340 à 375 μ sur 200 à 240 μ; leur paroi fortement réfringente est épaisse de 10 à 12μ et se colore par le bleu de méthylène très dilué; sous l'action d'une solution de soude caustique à 1 pour 5 000, elle se gonfle rapidement, atteignant 30 à 35μ. On distingue, à travers cette paroi, la larve repliée sur elle-même autour de l'acetabulum : il est très facile d'observer ses mouvements et de l'extraire par microdissection.

La métacercaire dégagée de son kyste et placée en extension présente les caractères suivants : longueur 825 à 980μ; largeur maxima 330 à 360μ; diamètre de la ventouse orale 85 à 100μ; diamètre de l'acetabulum 85 à 100μ; ce dernier est situé exactement au milieu du corps. Les téguments sont spinulés. Le pharynx, accolé à la ventouse orale, mesure 30 à 34μ (longueur) sur 24 à 25μ (largeur); la suite du tube digestif n'est pas visible. La région péripharyngienne est légèrement pigmentée en rose.

L'appareil excréteur est essentiellement constitué par une vessie en Y qui émet, de part et d'autre, un grand nombre de diverticules dichotomisés : ces prolongements occupent presque tout le corps, masquant les ébauches des organes génitaux; ils atteignent, en avant, le tiers antérieur de la ventouse orale sur laquelle ils empiètent un peu. 4 à 5 diverticules se détachent de la dilatation terminale; 7 à 8 du tronc commun médian et 20 à 24 de chacune des branches de l'Y. Il existe un « pont » transversal postacétabulaire. Tous ces organes sont bourrés de granulations réfringentes (4μ en moyenne) qui se dissolvent sans effervescence dans l'eau de mer acidulée à 1 °/₀₀ par ClH. Le nombre et la disposition des cellules vibratiles n'ont pu être observés.

Les affinités de cette métacercaire avec le groupe *rhodometopa* s'imposent, mais il est plus difficile de préciser à quelle forme elle correspond. Miss

---

(4) *Nature* **171**, 1953, p. 1072.

(5) Ces métacercaires ont peu-être été vues par C. Jacquème qui cite (manuscrit) des « cercaires » dans le tube digestif de la Sardine.

Rothschild a admis sept espèces, mais en supposant que certaines d'entre elles représentent peut-être des variations larvaires ne laissant pas de trace chez les adultes : en particulier, *C. nicarate* Rothsch. est peut-être une simple variété larvaire de *C. pythionike* Rothsch. On peut éliminer toute assimilation avec les formes suivantes : *C. doricha* Rothsch. (taille plus grande, acetabulum situé bien en avant du milieu du corps, appareil excréteur avec 50 à 60 diverticules); *C. pythionike* Rothsch. (acetabulum un peu en arrière du milieu; granulations plus grosses); *C. ampelis* Rothsch. (pharynx beaucoup plus gros); *C. ranzii* Rothsch. (granules très gros et peu nombreux). C'est peut-être avec la forme type *C. rhodometopa* Perez que la métacercaire de la Sardine présente les affinités les plus accusées.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Recherches sur les composés aminés non saturés. VII. Propriétés curariformes de composés saturés ou diacétyléniques, oxygénés ou non, à deux fonctions ammonium quaternaires.* Note (*) de MM. **Israël Marszak, Joseph Jacob** et **Jean-Pierre Guermont**, présentée par M. Jacques Trefouël.

L'introduction de deux fonctions acétyléniques en position α ou le remplacement d'un groupement CH_2 par un atome d'oxygène en position 5 diminue l'activité curariforme des composés $I(CH_3)_3N—(CH_2)_n—N(CH_3)_3I$, où $n = 9$ ou 10. L'influence de la présence simultanée des triples liaisons et de la fonction éther, ainsi que celle de la longueur de la chaîne ont également été étudiées.

Dans des Notes antérieures, nous avons dégagé les influences qu'exercent des liaisons multiples sur les propriétés parasympathomimétiques et nicotiniques de divers sels d'ammonium quaternaire [1]. Il nous a semblé intéressant d'entreprendre une étude similaire des propriétés curariformes.

Dans cette Note nous présentons les résultats observés avec des corps porteurs de deux fonctions ammonium quaternaire, c'est-à-dire apparentés aux sels de polyméthylène *bis*-trialcoylammonium, dont Barlow et Ing [2] d'une part, Paton et Zaimis [3] d'autre part, ont simultanément montré l'intérêt.

Ces produits sont également voisins de ceux étudiés par Hazard et ses collaborateurs [4], ainsi que par divers autres auteurs.

(*) Séance du 2 novembre 1953.

(1) I. Marszak, J. Jacob, R. Epsztein et M. Olomucki, *Comptes rendus*, **236**, 1953, p. 246 et publications précédentes.

(2) *Nature*, **161**, 1948, p. 718.

(3) *Nature*, **161**, 1948, p. 718; *Pharmacol. Rev.* **4**, 1952, p. 217.

(4) R. Hazard, J. Cheymol, P. Chabrier, E. Corteggiani et P. Muller, *Bull.*, 1953, p. 761.

Les composés essayés peuvent être représentés par les formules suivantes :

(I) $I(R)_3N—CH_2C\equiv C(CH_2)_{3\ ou\ 4}C\equiv CCH_2—N(R)_3I$

(II) $I(R)_3N—CH_2C\equiv CCH_2O(CH_2)_{1\ ou\ 2}C\equiv CCH_2—(N)_3I,$

(III) $I(R)_3N—(CH_2)_{9\ ou\ 10}—N(R)_3I,$

(IV) $I(R)_3N—(CH_2)_4—O—(CH_2)_{4\ ou\ 5}—N(R)_3I,$

$R = CH_3$ ou C_2H_5.

La synthèse des composés acétyléniques ainsi que des éthers saturés, produits nouveaux à notre connaissance, sera publiée ailleurs.

Activités curariformes chez le Chat (préparation sciatique gastrocnémien).

		a.	*b.*	*c.*	*d.*
	Composés non oxygénés.				
(I)	$CH_2<$ $(CH_2)_4N(CH_3)_3I$ $(CH_2)_4N(CH_3)_3I$	20–40	–	–	–
(II)	$CH_2—(CH_2)_4N(CH_3)_3I$ | $CH_2—(CH_2)_4N(CH_3)_3I$	10–20	–	–	2
(III)	$CH_2<$ $CH_2C\equiv CCH_2N(CH_3)_3I$ $CH_2C\equiv CCH_2N(CH_3)_3I$	60–160	0,25	–	–
(IV)	$CH_2CH_2C\equiv CCH_2N(CH_3)_3I$ | $CH_2CH_2C\equiv CCH_2N(CH_3)_3I$	160–320	0,1	–	0,5
	Éthers.				
(V)	$O<$ $(CH_2)_4N(CH_3)I$ $(CH_2)_4N(CH_3)I$	80–160	–	0,25–0,5	–
(VI)	$O—(CH_2)_4N(CH_3)_3I$ | $CH_2(CH_2)_4N(CH_3)_3I$	60–160	–	0,25	1
(VII)	$O<$ $CH_2C\equiv CCH_2N(CH_3)_3I$ $CH_2C\equiv CCH_2N(CH_3)_3I$	40–80	2	1–2	–
(VIII)	$OCH_2CCH_2N(CH_3)_3I$ | $CH_2CH_2C\equiv CCH_2N(CH_3)I$	60–160	1	2–5	0,5

(*a*) Doses en μg/kg i. v. déprimant de 50% ou plus la transmission neuro-musculaire.
(*b*) Activités par rapport au dérivé saturé correspondant (= 1).
(*c*) Activités par rapport au composé, où l'atome O est remplacé par un groupe CH_2.
(*d*) Activités par rapport aux homologues comportant un groupe CH_2 de moins.
Les activités *b*, *c* et *d* sont des données expérimentales, et non pas des données déduites des doses de la colonne *a*.

D'une façon générale, et conformément à des observations rapportées par Paton et Zaimis [3], les dérivés à double fonction triéthylammonium furent nettement moins actifs (20 à 100 fois) que ceux porteurs de groupes triméthylammonium. De ces dérivés triéthylés, nous dirons seulement que la dose efficace se situe, pour tous nos composés, aux environs de 2,5 à 5 mg/kg i. v.

Les résultats observés avec les dérivés triméthylés sont rassemblés dans le tableau ci-avant.

On y voit que la présence des deux triples liaisons dans les dérivés non oxygénés entraîne une nette diminution d'activité; il en est de même pour la substitution d'un chaînon méthylénique en position 5 par un atome d'oxygène. Par contre, la présence simultanée des triples liaisons et de la fonction éther ne conduit pas à un abaissement cumulatif de l'activité; au contraire, ces composés oxygénés acétyléniques [(VII) et (VIII)], tout en demeurant moins actifs que les dérivés non oxygénés saturés [(I) et (II)], sont plus efficaces que ceux qui sont simplement oxygénés [(V) et (VI)] ou simplement porteurs des triples liaisons [(III) et (IV)].

On observera aussi que l'allongement d'une chaîne de neuf atomes en une chaîne de dix atomes (colonne 2) par l'introduction d'un chaînon CH_2 exerce une influence favorable [bien connue d'ailleurs [2], [3]] dans le cas du composé non oxygéné (I); cette influence est nulle dans le cas du composé saturé oxygéné (V), défavorable enfin pour le composé diacétylénique non oxygéné (IV), ou oxygéné (VII).

Ces faits montrent une fois de plus [3], [5], que le facteur spatial : espacement des deux fonctions ammonium quaternaires, ne suffit pas pour terpréter les variations d'activité de ces groupes de composés.

IMMUNOLOGIE. — *Établissement d'une relation entre les variations des propriétés du virus aphteux cultivé* in vivo *sur embryome électif, et les stades d'évolution clinique de la fièvre aphteuse : individualisation du stade optimum pour la préparation des vaccins.* Note de M. **J. André Thomas**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Il existe une relation entre les variations des propriétés du virus aphteux cultivé *in vivo* sur embryome électif géant et les stades d'évolution clinique de la fièvre aphteuse. Sept stades ont été définis. La virulence apparaît précocement dans l'embryome et s'y développe en quelques heures au stade 1 A, stade optimum de prélèvement du virus en vue de la vaccination antiaphteuse.

---

[5] S. Loewe et S. C. Harvey, *Arch. f. exp. Path. u. Pharmak.*, **214**, 1952, p. 214.

La méthode de production en grande quantité du virus aphteux par culture *in vivo* sur embryome électif géant, résultant de l'organisation d'une pulpe de tissus épithéliaux convenablement choisis chez le fœtus, puis implantés sous la peau des flancs de la Vache (1), permet d'obtenir un virus très virulent, stockable, mais dont le stade de prélèvement était fixé à l'estime. On s'appuyait sur le fait que la généralisation aphteuse succède à la dissémination septicémique du virus. On supposait donc que le virus inoculé dans la muqueuse de la langue parvenait assez tardivement à l'embryome des flancs et qu'il envahissait toute la masse *de façon régulièrement progressive*. Dans nos travaux préliminaires (2), nous prélevions le virus d'embryome au stade de la généralisation aphteuse; quelques titrages échelonnés de la virulence d'un même embryome, non mis en relation avec les stades cliniques de la maladie, étaient restés sans signification. Nous avons recherché ensuite le rendement maximum de ma méthode (3); l'augmentation excessive de la masse d'implantation conduisait à prélever le virus de plus en plus tardivement, ce qui provoquait des modifications de plus en plus notables de ses propriétés : diminution du taux de virulence et du pouvoir antigénique, augmentation de la durée d'incubation, difficulté de l'atténuation en vue de la vaccination.

Je me suis demandé si de telles variations n'étaient pas en relation avec les stades d'évolution clinique de la fièvre aphteuse.

Invité par l'Institut de Biophysique du Brésil, j'ai pu faire une quatrième campagne de recherches. Un premier groupe de résultats porte sur 26 jeunes métis Zébu, parfaitement sensibles à la fièvre aphteuse (implantations ne dépassant pas 2 500 g de pulpe pure; évolution rapide de la maladie, identique à celle des animaux non implantés; souches très virulentes de virus O et C du Centre panaméricain, réactivées par passage récent).

J'ai individualisé, chez les animaux porteurs d'embryome, sept stades d'évolution de la fièvre aphteuse, formant trois groupes. *Stade* I_0 : aphtes primaires naissants, avant la première poussée fébrile, ou à son début. *Stade IA* : aphtes primaires en accroissement, cours de la première poussée fébrile. *IB :* aphtes primaires développés et décollables, décours de la première poussée fébrile (généralement). *IIA* : aphtes secondaires buccaux en formation, cours de la grande poussée fébrile. *II B* : aphtes secondaires développés, décours de la grande poussée fébrile. *III A* : aphtes podaux en formation, cours de la poussée fébrile de généralisation. *III B* : aphtes podaux développés, défervescence. Le prélèvement du virus d'embryome a été opéré à chacun de ces stades et le taux de virulence titré très exactement sur Bovin neuf (*tableau et graphique*). La virulence de multiples stades III a été établie antérieurement.

---

(1) J. ANDRÉ THOMAS, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 518.
(2) J. ANDRÉ THOMAS, J. P. THIÉRY, L. et L. SALOMON, *Ibid.*, 235, 1952, p. 520.
(3) J. ANDRÉ THOMAS, C. BOULIGNAT, J. FARGES et L. CAUCHY, *Ibid.*, 236, 1953, p. 758.

Stade.	Bovin.			Virus.	Apparition aphtes primaires.	Prélèvement embryome.	Titrage virulence.
I_0	♂	120 kg	12 mois	0	8 h 27	9 h 32	10^{-1} (*)
	♂	100 »	10 »	0	8 20	10 20	10^{-1} (*)
	♂	95 »	9 »	0	9 24	11 12	10^{-1} (*)
I A	♂	100 »	10 »	0	9 27	15 15	10^{-6} (*)
I B	♂	60 »	6 »	0	9 24	14 15	10^{-4}
	♂	90 »	8 »	0	9 30	20	10^{-4}
II A	♂	80 »	8 »	0	10	22 50	10^{-6} (*)
II B	♂	130 »		0	16 45	29 45	10^{-5}
	♀	100 »	9 »	0	10	29 30	10^{-4}
III A	♀	90 »	8 »	0	16 45	49	10^{-7} (*)
	♂	80 »	8 »	C	15 30	55 30	10^{-7} (*)

(*) ou taux de virulence supérieur.

1° La virulence apparaît d'une façon extrêmement précoce, dès le stade I_0, dans toute la masse de l'embryome et s'y développe en quelques heures au stade I A, jusqu'au taux de 10^{-6} ou au delà, en même temps que dans la muqueuse linguale, seule inoculée.

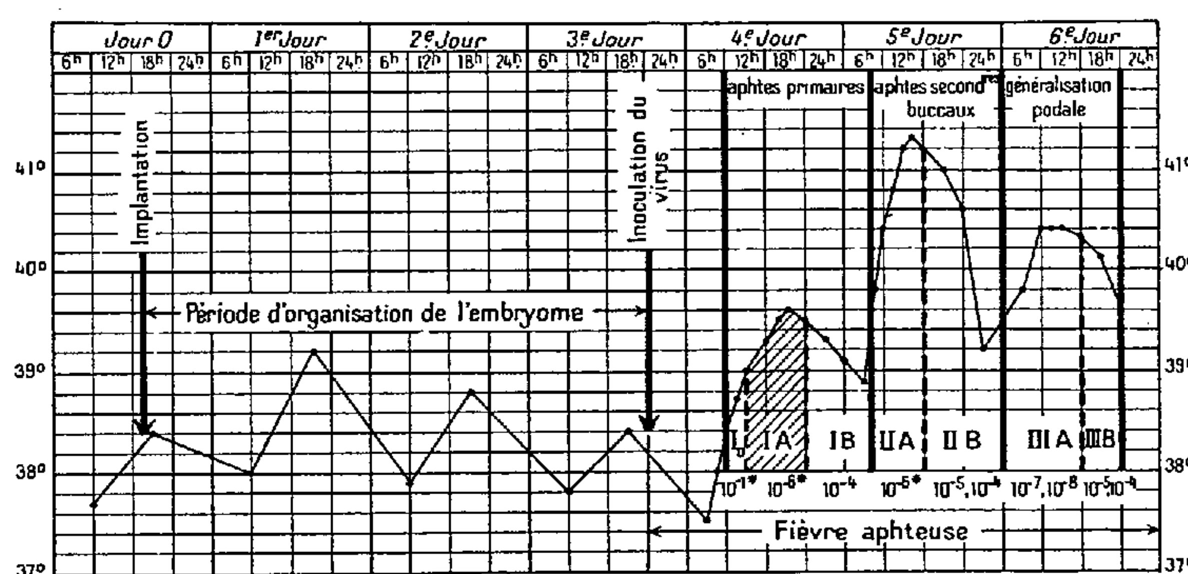


Schéma de la courbe thermique et taux de virulence de l'embryome aux sept stades de la fièvre aphteuse, pendant le cycle de production du virus aphteux.

2° Les stades A, qui correspondent à des poussées fébriles sont caractérisés par une virulence élevée; les stades B marquent une décroissance de la température et de la virulence : c'est peut-être surtout à chaque stade B que les propriétés du virus sont modifiées, et probablement aussi lors de la maladie naturelle. Or, le stade I A est celui où l'on recueille les aphtes primaires : le virus d'embryome prélevé au stade I A, les délais étant variables selon les conditions, est aussi analogue que possible au virus des aphtes primaires. Ces

propriétés sont : virulence élevée, bon pouvoir antigénique, incubation brève, atténuation facile. Il permet de préparer, sans difficulté d'atténuation, un vaccin assurant la résistance à une inoculation d'épreuve de 10 000 doses infectieuses. Le virus d'embryome prélevé aux stades II et III correspond sans doute, dans une certaine mesure, au virus des aphtes secondaires et podaux.

Ces notions générales permettent de déterminer avec exactitude — ce qu'on ne saurait faire dans les cultures *in vitro* — le stade clinique optimum de prélèvement du virus, en vue de la vaccination antiaphteuse.

La séance est levée à 15 h 55 m.

L. B.

ERRATA.

—

(*Comptes rendus* du 12 octobre 1953.)

Note présentée le 10 août 1953, de M. *Georges Choubert*, Sur les rapports entre les formations marines et continentales quaternaires :

Page 826, renvoi de bas de page, *au lieu de* Séance du 5 octobre 1953, *lire* Séance du 10 août 1953.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

Ouvrages reçus pendant les séances de septembre 1953

(*suite et fin.*)

Educational activities for industrial Statistics in Japan. Report to 28 Session of the International Statistical Institute. Rome, 1953, by Ken-ichi Koyanagi. Tokyo, July 8, 1953; 1 fasc. 25,5 cm.

Proceedings of the Seventh Pacific Science Congress of the Pacific Science Association held at Auckland and Christchurch, New Zealand, 2 nd February to 4 th March, 1949. Vol. V : *Botany.* Wellington, R. E. Owen, 1953; 1 vol. 24,5 cm.

Académie des sciences, arts et belles-lettres de Lyon. *La Montagne, la poésie et la science. A la mémoire de Pierre Termier,* par Aimé Coutagne. Discours de réception prononcé le 9 mai 1950; 1 fasc. polycopié 28 cm.

Publications scientifiques et techniques du Ministère de l'Air, nº 280. *Nouveaux compléments d'hydraulique.* Première partie, par Léopold Escande. Préface de M. Charles Camichel; 282. — *Régularité et séries divergentes,* par Pierre Vernotte. Ouvrage suivi d'une postface du même auteur : *Propos d'un ignorant.* Paris, Service de documentation et d'information technique de l'Aéronautique, 1953; 2 vol. 27 cm.

Albert Einstein. *L'éther et la théorie de la relativité. La géométrie et l'expérience.* Traduit de l'allemand par Maurice Solovine. Troisième édition revue. Paris, Gauthier-Villars, 1953; 1 vol. 22 cm.

Contributions from the Princeton University Observatory nº 26. *The Determination of the Elements of Eclipsing Binaries,* by Henry Norris Russell and John Ellsworth Merrill. Princeton, the Observatory, 1952; 1 fasc. 31 cm.

Tables des fonctions de Legendre associées. Fonction associée de première espèce $P_n^m(\cos\theta)$. Premier fascicule : $[n : -0,5(0,1)10]$ $[m : 0(1)5]$ $[\theta : 0(1)90°]$, calculées pour le Centre national d'études des télécommunications par le Service mécanographique de l'Armée de terre. Paris, éditions de la Revue d'optique, 1952; 1 vol. 30 cm.

OUVRAGES REÇUS PENDANT LES SÉANCES D'OCTOBRE 1953.

Encyclopédie entomologique. XXIX. *Simuliidae de France et d'Afrique du Nord* (*Systématique, Biologie, Importance médicale*), par P. GRENIER. XLIII. *Parasites animaux de la morue atlanto-arctique.* Gadus Callarius L. (= Morhua L.), par ROBERT-PH. DOLLFUS. Paris, Paul Lechevalier, 1953; 2 vol. 25,5 cm (présenté par M. E. Roubaud).

Union internationale des sciences biologiques. N° 4. *Index des généticiens.* N° 5. *Index des zoologistes.* Paris, Secrétariat général de l'U. I. S. B., 1953; 2 vol. 22 cm.

Que sais-je? Génétique et hérédité, par MAURICE CAULLERY. Paris, Presses universitaires de France, et Japon, Léon Prou; 1 vol. 17,5 cm (en langue japonaise).

Catalogues des collections vivantes, herbiers et documents. IV. *L'algothèque.* Premier supplément. V. *La mycothèque.* Deuxième supplément : *Macromycètes* (*Basidiomycètes*). Paris, Muséum national d'histoire naturelle. Laboratoire de cryptogamie, 1953; 2 fasc. 22 cm (présenté par M. R. Heim).

Traité de théorie des fonctions. T. I. *Principes. Méthodes générales.* Fasc. I, par HENRI MILLOUX et CHARLES PISOT. Préface de GASTON JULIA. Paris, Gauthier-Villars, 1953; 1 vol. 25 cm.

Cahiers scientifiques. Fasc. XXI. *Leçons sur la théorie des treillis des structures algébriques ordonnées et des treillis géométriques*, par MARIE-LOUISE DUBREIL-JACOTIN, LÉONCE LESIEUR et ROBERT CROISOT. Préface de GASTON JULIA. Paris, Gauthier-Villars, 1953; 1 vol. 25 cm.

La houille blanche. Débits et pluviométrie des bassins à régime pluvial, et *Détermination du volume d'un réservoir naturel*, par AIMÉ COUTAGNE. Grenoble, 1919; 2 fasc. 24 cm.

Revue générale de l'électricité. 1920 : *Considérations sur les éléments caractéristiques du régime d'un cours d'eau.* 1921 : *Considérations sur les caractéristiques pluviométriques d'une station ou d'un bassin.* 1921 : *Contribution à l'étude de la régularisation des rivières.* 1921 : *Le contrôle hydrologique d'un bassin* (*à propos de deux ouvrages récents*). 1930 : *Enquête sur les débits de crue. Conclusions et suggestions*, par AIMÉ COUTAGNE. Paris, R. G. R.; 6 fasc. 27 cm.

Société hydrotechnique de France. N° 45, 1931 : *Essai d'une formule générale donnant les écoulements moyens d'un bassin en fonction des précipitations.* N° 49, 1932 : *Monographie hydrologique du bassin du Bès*, par AIMÉ COUTAGNE; 2 fasc. 27 cm.

Conseil international de recherches. Union géodésique et géophysique internationale. Section d'hydrologie scientifique. Assemblée plénière de Prague, 1927. *Pertes d'eau par évaporation et infiltration.* Assemblée générale de Stockholm, 1930 : *Étude analytique des débits de crue. — Introduction à l'étude rationnelle de l'hydrologie fluviale.* Assemblée générale d'Édimbourg, 1936 : *Classification des cours d'eau d'après les méthodes statistiques. — De la température qu'il fait, de l'eau qui coule à la neige qui tombe : la détermination du coefficient de nivosité d'après la température et l'écoulement fluvial*, par AIMÉ COUTAGNE. Assemblée de Lisbonne, 1933 : *De l'eau qui tombe à l'eau qui coule. Évaporation et déficit d'écoulement*, par AIMÉ COUTAGNE et EMMANUEL DE MARTONNE, 6 fascicules.

Les études rhodaniennes. Revue de géographie régionale. Vol. XII. N°s 1-2. *L'évolution du régime du Rhône de la source à la mer,* par AIMÉ COUTAGNE. Lyon, Imprimerie M. Audin, 1936; 1 fasc. 24 cm.

Id. Vol. XV. N°s 1-2-3. *Contribution à l'étude de l'humidité de l'air et de l'évaporation en montagne,* par AIMÉ COUTAGNE. Lyon, Imprimerie M. Audin, 1939; 1 fasc. 24 cm.

Revue générale de l'hydraulique, 1936 : *L'évaporation et le déficit d'écoulement dans la région méditerranéenne.* 1937 : *L'étude statistique des débits de crue.* 1938 : *Comment définir et déterminer en fonction des données météorologiques usuelles l'indice d'évaporation.* 1939 : *Essai d'interprétation algébrique des données évaporométriques de l'appareil Pi he. — L'indice d'évaporation et le déficit d'écoulement aux États-Unis,* par AIMÉ COUTAGNE. Paris; 5 fasc. 27 cm.

La Météorologie, 1935 : *De l'eau qui coule à l'eau qui tombe. Détermination des précipitations en montagne par la considération du déficit d'écoulement. Le cycle annuel d'évolution des différents facteurs météorologiques du climat. Comment définir et caractériser le degré d'aridité d'une région et sa variation saisonnière.* 1936 : *Les précipitations de l'année 1935 à Lyon.* 1938 : *Comment caractériser la variabilité intrinsèque des précipitations.* 1940 : *De la température qu'il fait de l'eau qui coule à la neige qui tombe.* 1941 : *Déficit d'écoulement et indice d'aridité.* 1942 : *L'évaporation du sol et le déficit d'écoulement considérés du point de vue hydrographique, agronomique et climatologique.* Première et deuxième parties. 1943 : Id. troisième partie, par AIMÉ COUTAGNE. Paris, Société météorologique de France; 7 fasc. 28 cm.

La notion du déficit d'écoulement comparée à celle du coefficient de ruissellement, par AIMÉ COUTAGNE. Congrès de Strasbourg, 1933; 1 fasc. 24 cm.

Évaporation et Écoulement, par AIMÉ COUTAGNE, in *Annales de l'énergie.* Lyon, 1922; 1 fasc. 27 cm.

Contribution à l'étude de l'hydrologie fluviale, par AIMÉ COUTAGNE, in *III*^{e} *Congrès de la houille blanche.* Grenoble, 1925; 1 fasc. 26,5 cm.

Les usines hydroélectriques à barrages réservoirs. Les facteurs hydrologiques qui en conditionnent la conception et l'exploitation, par AIMÉ COUTAGNE. Extrait de *La technique moderne.* T. XXVI, n°s 14-15, 1934; 1 fasc. 31 cm.

Les siphons automatiques et leur emploi dans l'aménagement des chutes d'eau, par AIMÉ COUTAGNE et M. PEDRAZZINI. Grenoble, Ed. Vallier, 1932; 1 fasc. 24 cm.

VIIe Congrès du Rhône, Lausanne 1935. *L'aménagement du Haut-Rhône français de Chancy-Pougny à Seyssel,* par AIMÉ COUTAGNE; 1 fasc. 25 cm.

Études, corrélations pluvio-fluviales (régionales, périodiques et interpériodiques) du Wurtemberg, par AIMÉ COUTAGNE. Extrait de la *Revue générale de l'hydraulique,* n°s 69-70, 1952. Paris, R. G. H., 1952; 1 fasc. 29,5 cm.

(*A suivre.*)

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 16 NOVEMBRE 1953.

PRÉSIDENCE DE M. AUGUSTE CHEVALIER.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS
DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. le **Président** souhaite la bienvenue à M. **Carl Størmer**, Correspondant de l'Académie, Professeur honoraire à l'Université d'Oslo, qui assiste à la séance.

BOTANIQUE. — *L'origine des Poiriers et Pommiers sauvages de nos forêts et la part qu'ils ont prise dans la formation des variétés cultivées.* Note de M. **Auguste Chevalier**.

Dans une Note récente [1] nous avons montré le rôle important que joua un modeste prêtre, l'abbé Le Gendre, curé d'Hénouville, près Rouen, pour améliorer la culture des arbres fruitiers en France, en publiant en 1652 son livre : *La manière de cultiver les arbres fruitiers*, plein d'aperçus nouveaux sur la culture des Poiriers et Pommiers greffés, plantés en espalier ou contre-espalier, ou en verger, dans ce cas greffés en basse ou en haute tige, parfois sur des sauvageons tirés souvent des forêts environnantes. Pour A. de Candolle, le Poirier commun (*Pyrus communis* L.) se montre encore de nos jours à l'état « sauvage » dans toute l'Europe tempérée [2]. De même le Pommier (*Malus communis* L.) se présente à l'état sauvage (ou subspontané ?) dans les forêts de toute l'Europe tempérée et méditerranéenne. Y sont-ils vraiment spontanés ?

On regarde généralement le poirier et le pommier cultivés comme venus de l'Europe orientale et même de l'Asie tempérée (Caucase, Iran, Himalaya, Cachemire), mais il n'est pas impossible qu'il ait existé aussi des formes de ces deux genres vivant dans les forêts et le maquis dès le qua-

---

(1) A. Chevalier, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 2126.

(2) A. de Candolle, *Origine des plantes cultivées*, Paris, 1882 (*Poiriers et Pommiers*, p. 183-188).

ternaire ([3]). Il est certain que bien avant l'âge des métaux, au début du néolithique, des formes de *Pyrus* et de *Malus* « sauvages » ont vécu dans nos forêts françaises. Des races devaient être spontanées; d'autres ayant été apportées du Sud-Est de l'Europe ou même de l'Asie par des peuplades en migration, auraient été répandues, ensuite dans l'Europe occidentale comme arbres améliorés cultivés et se seraient hybridés souvent avec les formes sauvages vivant déjà dans les forêts, les landes et les maquis. Dès le début du néolithique, à l'époque des palafittes suisses et à l'âge des mégalithes de l'Europe occidentale, il existait chez nous des Poiriers et des Pommiers dont les fruits ou le jus étaient utilisés dans l'alimentation.

Depuis 150 ans environ, la connaissance des formes sauvages ou demi-sauvages de ces deux genres a fait de grands progrès grâce aux travaux de J. Decaisne, Boreau, Morogues, Gillot, Rouy, etc.

Des formes nombreuses de *Pyrus communis* vivant dans les forêts ont été décrites par Boreau et Gillot. L'une des plus remarquables est le *P. cordata* Desv., petit arbre épineux nommé *Poirasse*, répandu dans l'Anjou et la Bretagne. Il pullule notamment dans la presqu'île de Quiberon, entre les mégalithes de Carnac. C'est un arbre médiocre ou un arbuste avec des fruits subglobuleux non charnus, de la taille d'une cerise; les feuilles glabres, à long pétiole à limbe cordé ou arrondi, le différencient des sortes cultivées dans les jardins (*P. domestica* Koch) comme fruits à couteau ou dans les champs comme Poiriers à poiré. Diverses variétés d'arbres à poiré de Normandie et Bretagne descendent certainement de *P. cordata*, espèce presque identique à *P. mamorensis* Trabut, des forêts du Maroc. D'autres sortes à poiré plantées dans les champs en France se rattachent sans doute à *P. nivalis* Jacq. cultivé en Autriche; une de ses sous-espèces *P. salvifolia* D. C. est plantée dans les champs pour ses jus fermentés, aux environs de Paris et dans l'Orléanais. Elle s'avance même vers l'Ouest jusqu'en Basse-Normandie : la variété nommée à Domfront *Plant de Blanc* se rattache à *P. salvifolia* et produit dans l'Orne et la Manche un des meilleurs poirés mousseux. Les *Bézi* ou *Bezier* de la même région, donnant aussi du poiré, se rattachent également de près au *P. nivalis* et ils seraient nés autrefois de Poiriers sauvages vivant dans nos forêts. Toutes ces variétés à poiré ne sont conservées que par la greffe sur des plants venus de semis de pépins provenant de n'importe quelle sorte de Poirier à poiré du pays. Certains de ces Poiriers à poiré cultivés dans les champs atteignent parfois de grandes dimensions (20 m de haut, tronc de 50 à 60 cm de diamètre et parfois plus d'un mètre) et un âge très

---

([3]) A. Chevalier, *Rev. Bot. Appl.*, **1**, 1921, p. 145-215 et *Semaine nationale du cidre*, mai 1923.

avancé (250 à 400 années), alors que les *P. cordata* vivant dans les bois à l'état sauvage sont de petites dimensions. Sous le nom de *Pyrus domestica* on réunit souvent les innombrables variétés de Poiriers à fruits comestibles qui vivent greffés dans les jardins (plus de 3 000 sortes sont décrites par les pomologues). Ils sont d'origines très diverses. Beaucoup ont été apportés de loin et conservés par la greffe soit sur des *Pyrus*, soit sur le Cognassier et ont donné à la longue de petites variations. D'autres auraient été découverts dans les bois avec des fruits déjà mangeables. Tel serait, d'après A. Leroy, le *Poirier* variété *Saint-Germain d'hiver* à gros fruits, dont l'ancêtre vivait autrefois à l'état sauvage à Saint-Germain d'Arcé près Lude (Sarthe); il poussait spontanément (?) sur les bords de la rivière. En Belgique, Van Mons a trouvé aussi dans les forêts de l'Ardenne, à l'état supposé sauvage, des Poiriers desquels il aurait obtenu par sélection les célèbres variétés qu'il mit ensuite dans le commerce. D'après les pomologues scientifiques (Sageret, Decaisne, A. André, etc.) de nos jours pour obtenir de bonnes variétés à fruits, de Poiriers ou de Pommiers, on peut partir de sauvageons des forêts. L'expérience a prouvé toutefois aux pomologues modernes (notamment J. Decaisne et A. André) que les chances de faire naître de bonnes poires à couteau sont toujours bien plus certaines en semant des pépins de variétés de première qualité qu'en utilisant ceux des variétés de deuxième ordre ou ceux des poires sauvages des forêts. La greffe sur Cognassier les améliore aussi sans que les qualités soient héréditaires. Ces Poiriers donnent des poires plus belles, plus sucrées, plus savoureuses. Les Poiriers à poiré ne donnent que des fruits âpres, immangeables, mais à jus sucré fermentescible. Ils étaient déjà cultivés à l'époque celte. Les Pommiers à cidre étaient plus rares, mais ils étaient cultivés aussi chez nous avant le Moyen-Age; ensuite de bonnes variétés à cidre furent importées en Normandie du pays basque et se répandirent dans le Nord-Ouest au XVIe siècle.

Dans les forêts de presque toute la France, il existe encore de nos jours un Pommier sauvage à petits fruits acerbes ou très acides, recherchés seulement par les animaux sauvages. Ce Pommier a été décrit autrefois sous le nom de *Malus silvestris* Miller (= *M. acerba* Mérat). Aucun Pommier cultivé ne semble en descendre, pas même des Pommiers à cidre. On observe parfois sur les haies des champs, des Pommiers non greffés, dits *sûrets*, qui sont des *acerba* provenant des bois ou des talus; les fruits sont parfois utilisés pour faire du cidre, mais celui-ci est peu apprécié. Quant aux vrais Pommiers à cidre, ils descendent, comme les producteurs de pommes à couteau, du *Malus dasyphylla* Borkh. (= *M. domestica* Auct.) à feuilles toujours velues, nommé aussi *M. pumila* Mill. ou *Paradis* venu d'Asie. Ajoutons que les Poiriers et Pommiers, cultivés ou sauvages, ne s'hybrident jamais entre eux et que le greffage de Pommier sur Poirier et vice-versa

n'a jamais bien réussi. Ayant observé en Basse-Normandie des millions de Poiriers et Pommiers cultivés à travers les champs pour la production du poiré et du cidre et utilisés pour le jus fermenté ou non, nous n'avons jamais remarqué ni des hybrides, ni des greffes des deux arbres l'un sur l'autre. Aussi estimons-nous que les deux genres *Pyrus* et *Malus* sont très distincts et sans parenté. Le Poirier a plus d'affinités pour le Cognassier, le Sorbier et le Néflier que pour le Pommier; le Pommier n'a d'affinités que pour le genre *Eriolobus* dont diverses variétés vivent en région méditerranéenne et en Asie. Plusieurs espèces de *Malus* sont également spontanées en Amérique du Nord; le *M. pumila* est devenu subspontané au Canada et est passé à l'état sauvage en beaucoup d'endroits (Marie-Victorin), tandis que les Poiriers n'y existent qu'à l'état cultivé après y avoir été introduits lors de l'arrivée des premiers Européens; ils y ont donné des milliers de variétés à couteau dont beaucoup nées sur place descendent des nombreuses espèces et variétés importées d'Europe et d'Asie. Quant aux sortes que l'on désigne au Canada sous le nom de « Petites poires », elle sont en réalité des arbustes appartenant aux genres *Amelanchier* et *Aronia* et se rapprochent davantage du genre *Sorbus*.

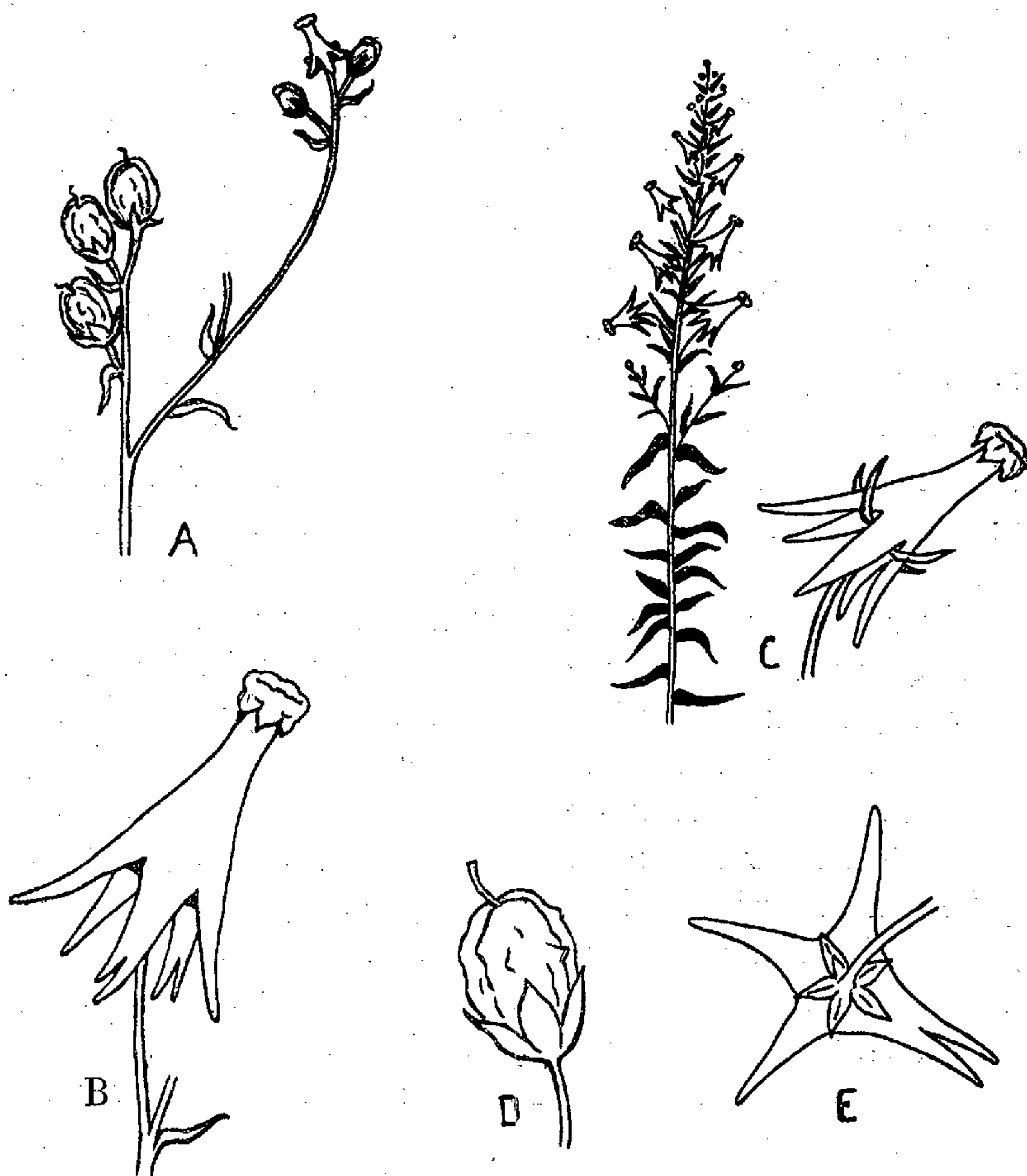
GÉNÉTIQUE. — *Nouvelle variété de Linaire pélorée* (Linaria vulgaris *var.* Allardi). Note de M. **Louis Blaringhem** et Mme **Lily Rohlfs**.

Cette variété vivace est suivie depuis 1946 (4 générations) dans la station d'origine et à l'Arboretum G. Allard. La pélorie n'affecte que la fleur terminale stérile des axes, les fleurs normales sont fertiles.

Découverte à l'automne 1945 au bord du cratère conique formé par une bombe à l'entrée d'un champ périodiquement noyé des Ponts-de-Cé (Maine-et-Loire), une seule touffe présenta l'anomalie dans un rayon de 100 m où *Linaria vulgaris* Mill. croissait en abondance le long des talus de la route. Deux lots des rhizomes furent mis en culture à l'Arboretum G. Allard à Angers : J au bord d'un bassin du jardin intérieur et O sous le robinet d'arrosage de l'Annexe route d'Orgemont. Les caractères essentiels de la variété *Allardi* sont décrits d'après O où la destruction des rhizomes et des fleurs de l'espèce normale fut rigoureusement assurée et dont la descendance par graines a été celle de l'unique pélorie des Ponts-de-Cé.

La figure A est la copie de l'extrémité sèche d'une grappe pélorée fructifère et de la ramification tardive à la suite des pluies d'automne; les fruits de 1953 proviennent de l'autofécondation. Sur la souche de 1945, 15 hampes fructifères et à ramifications en fleurs présentaient cette altération, tout à fait nouvelle pour nous et bien différente des descriptions et figures données depuis Linné et son disciple Rudberg en 1741. Telle

est en C la variété *peloria* d'après Kew et son Directeur George Nicholson (¹) : port dressé des grappes florales, échelonnement régulier des feuilles presque linéaires, succession ininterrompue de fleurs toutes péloriées selon la gradation de l'épanouissement de la base au sommet, enfin, sur la fleur péloriée grossie, les sépales linéaires comme les feuilles sont des particularités bien décisives, différences nettes avec les caractères correspondants



chez la variété *Allardi*. En A, B, D, E les sépales sont courts à peine visibles sous la fleur B de face, bien distincts et ovales sous le fruit D en voie de maturation. Au cours de l'allongement de la grappe *Allardi* la contraction en épaisseur des sépales entraîne tôt la chute de la fleur péloriée terminale alors que les parois des carpelles encore souples et en allongement présentent des saillies en pointe qui miment les débuts de formation des éperons de la corolle. L'examen des tissus et aussi des pilosités qui sont à l'intérieur de la corolle fera l'objet d'une étude anatomique.

(¹) *Dictionnary of Gardening*, London, II, 1890, p. 279.

Nous avons écarté aussi le nom de variété *hemipeloria* donné par Hugo de Vries ([2]) à la mutation suivie par lui à Amsterdam en semis ordonnés en vue de fixer une race de Linaire vulgaire à grappes fécondes ne portant que quelques fleurs, souvent une seule pélorièe. Les données morphologiques et statistiques furent publiées dans *Mutations Theorie* ([3]) et exposées en anglais en 1904 à Berkeley (Californie), rédigées par D. T. Mac Dougal sous le titre *Species and Varieties*, traduites en français par l'un de nous ([4]) en 1908. Les travaux du savant hollandais nous ont fourni l'essentiel des précautions à prendre dans les cultures et confirment que les pélories sont des accidents isolés, favorisés dans certaines lignées par les conditions ambiantes et accidentelles de la station. Cette suggestion fut faite avant l'ébauche du Darwinisme, dès 1841, précisément à l'occasion de la pélorie de *Linaria spuria* Mill., trois fleurs pélorièes observées plusieurs fois par J. P. Vaucher alors Professeur à l'Académie de Genève « calice à cinq divisions régulières... cinq cornets à la corolle..., cinq étamines à pollen blanchâtre et souvent des fleurs imparfaitement pélorièes » ([5]).

Revenons à nos cultures : En O, l'arrosage voulu et brutal des souches *Allardi* a provoqué la projection en cercles des graines capables de germer; dès 1947, nous trouvons une jeune plante à feuilles panachées et nous favorisons cet étalement pour obtenir d'autres mutations. En J c'est l'examen des fleurs et des fruits; les pélories terminales sont du type 5 éperons en forte majorité, parfois à 2 et alors avec gorge dédoublée, fleurs toujours stériles; exceptionnellement les fleurs B et C ont été à 7 éperons et 4 éperons avec dédoublement de l'un d'eux. En aucun cas nous n'avons constaté la visite d'insectes sur les fleurs à gorge fermée, ni même l'aptitude ([6]) qu'ont les *Bombus* à briser les éperons pour en retirer le miel (Verhoeff, 1891). Les plantes J sont maintenues comme dans la station des Ponts-de-Cé en concurrence vitale sur 2 m², avec Graminées, Carex, Liserons qui en couchent les tiges et provoquent après la fructification réalisée l'été, le développement de nombreuses ramifications latérales toutes terminées par une pélorie conforme à la variété. Ici aussi les fruits mûrs ont projeté leurs graines au delà de l'enceinte qui leur était réservée et des dizaines de plantes subsistent parmi les Pommes de terre sans donner la moindre tendance à fleurir sur une terre perméable.

L'intérêt biologique de la variété *Linaria Allardi* est dans le rapproche-

---

([2]) Hugo de Vries, *Die Mutations theorie*, I, 1901, p. 556 et 564; II, p. 39.

([3]) *Species and Varieties. Their origin by Mutation*, Chap. XVI, D. T. Mac Dougal.

([4]) L. Blaringhem, *Espèces et Variétés*, Traduction française, Chap. XVI, p. 289-306, Paris, Alcan, 1908.

([5]) J.-P. Vaucher, *Histoire physiologique des plantes de l'Europe*, III, p. 507.

([6]) E. Loew, *Blüten biologische Floristik*, 1894, p. 157.

ment qu'on doit en faire avec la plante que Linné a fait étudier en détails figurés par son élève Daniel Rudberg ([7]) un calice de 5 pièces *courtes*, égales, vertes, glabres, persistantes, la corolle formant un tube *infundibulum*; elle est nettement invaginée, quoique tardivement caduque (*fig.* B et D) chez la variété *Allardi*.

Nous insistons sur le fait de stérilité cité depuis par tous les auteurs; la plante étudiée et figurée par Rudberg a toutes les fleurs péloriées, donne du pollen blanc et les graines sont nombreuses, dans des capsules biloculaires, déhiscentes. Nous donnerons l'explication prochaine de cette découverte avec l'interprétation physiologique probable.

EMBRYOGÉNIE VÉGÉTALE. — *Embryogénie des Papilionacées. Développement de l'embryon chez l'*Ornithopus perpusillus *L.* Note (*) de M. **René Souèges**.

Les lois embryogéniques chez l'*Ornithopus perpusillus* sont peu sujettes à de profondes variations; elles permettent de bien définir le type embryonomique déjà représenté par le *Coronilla minima*. Le mode de construction de la partie cotylée *sensu lato*, destinée à donner l'épicotyle et les cotylédons, a pu faire l'objet d'observations assez précises.

Je me suis adressé à un nouvel exemple, l'*Ornithopus perpusillus* L., parmi les Hédysarées, pour essayer de déterminer à quel degré de généralité pouvaient être portées, dans les seules limites de la tribu, les règles précédemment établies au sujet du *Coronilla minima* L. et de l'*Onobrychis sativa* Lam. ([1]). Il s'agissait, d'une façon plus générale, de voir comment pouvaient être résolus les importants problèmes relatifs à l'embryogénie comparée des Hédysarées, que L. Guignard ([2]) avait déjà entrevus en 1881 et que j'ai très succinctement rappelés au début de ma Note sur le *Coronilla*.

L'*Ornithopus perpusillus*, avec ses gousses de petites dimensions, légèrement arquées et faciles à orienter, garnies de graines la plupart bien fécondées, s'est montré particulièrement favorable à l'observation. Il a permis d'établir des données très précises nous mettant en mesure de mieux définir le type embryonomique auquel les deux espèces antérieurement examinées ont été rapportées.

La figure 3 représente la tétrade en A_1, produite par division transversale de l'oospore (*fig.* 1) et segmentation verticale de ses deux cellules-filles, les cellules apicale et basale. En 4 et 5, sont dessinées les coupes voisines d'un même proembryon; elles démontrent que les quadrants se forment par division verticale des deux cellules supé-

---

([7]) Linné, *Amoenitates Academicæ*, I, 1749, p. 282 et pl. p. 298.

(*) Séance du 9 novembre 1953.

([1]) R. Souèges, *Comptes rendus*, 224, 1947, p. 1254; 237, 1953, p. 450.

([2]) *Ann. Sc. nat. Bot.*, 6e série, 12, 1881, p. 97.

rieures de la tétrade; en 6, les deux cellules inférieures se sont segmentées à leur tour et le proembryon apparaît nettement octocellulaire. Parfois, les cloisons dans les deux éléments supérieurs de la tétrade, peuvent être plus ou moins inclinées; mais, en aucun cas, l'une d'elles se montre franchement transversale comme cela se produit chez le *Coronilla* ou l'*Onobrychis*. En règle générale, la cellule basale se divise plus tard que la cellule apicale (*fig.* 2) et le retard s'accentue aux stades suivants; au moment de la

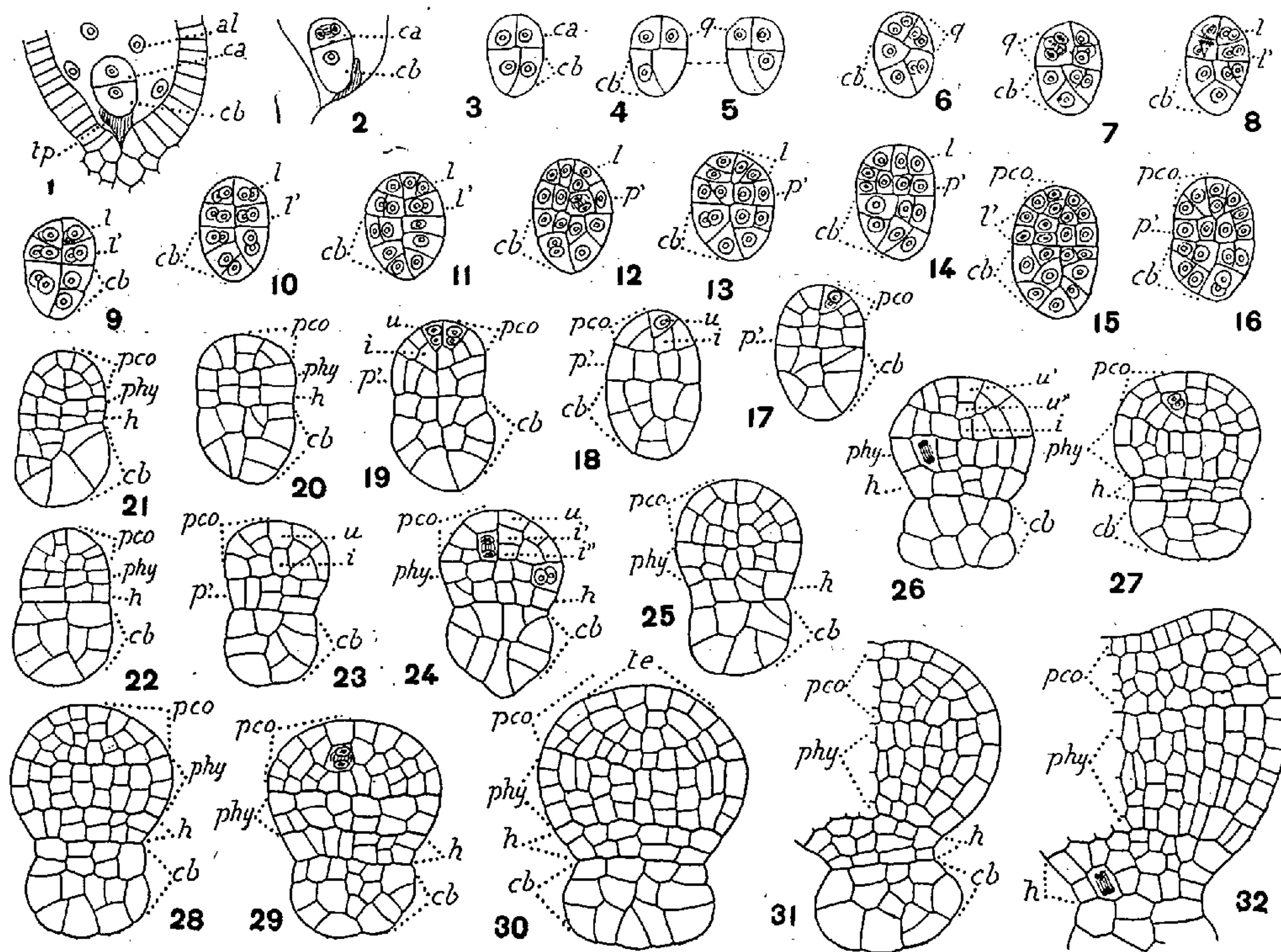


Fig. 1 à 32 : *Ornithopus perpusillus* L. — Les principaux termes du développement de l'embryon. *al*, albumen; *tp*, tube pollinique; *ca*, cellule apicale du proembryon bicellulaire; *cb*, cellule basale ou suspenseur; *q*, quadrants; *l*, octants supérieurs ou partie cotylée *s. lato*; *l'* octants inférieurs ou assise *p'*; *phy*, partie hypocotylée; *h*, hypophyse; *u*, *u'*, *u"*, *i*, *i'*, *i"*, les couches cellulaires de la partie cotylée *s. lato*; *te*, tissu épiphysaire ou épicotyle. En 4 et 5, les deux coupes voisines d'un même proembryon. G = 370.

constitution des octants (*fig.* 9, 10) par division transversale des quadrants (*fig.* 7, 8), le proembryon ne comporte que 12 à 14 éléments, huit produits par la cellule apicale, 4 ou 6 seulement par la cellule basale. On remarquera également que, dès le stade de la tétrade, les macromères fournis par la cellule basale se distinguent nettement des micromères issus de la cellule apicale, par leurs dimensions et leur chromaticité.

Les octants supérieurs *l* (*fig.* 10), engendrent la partie cotylée *sensu lato*. Les premières cloisons dans leur intérieur sont le plus souvent anticlines à direction verticale (*fig.* 11, 13, 14 à d., 12, 16 à g.) ou horizontale (*fig.* 13 à g.), quelquefois périclines (*fig.* 12 à dr., 15); dans ce dernier cas, il y a lieu d'admettre que les cellules séparées extérieurement représentent les premiers éléments de dermatogène; que, dans le cas d'une cloison anticline horizontale, la formation de cette première cloison dans l'octant entraîne

la séparation immédiate de l'épicotyle et de la partie cotylée *sensu stricto*. On peut voir en 17, 18, 19, 20, comment se disposent les cloisons suivantes et comment se constituent, aux dépens des octants supérieurs, deux plans cellulaires ou deux assises au voisinage de l'axe, l'un extérieur, l'autre intérieur, *u* et *i* (*fig.* 18, 19). Peu après (*fig.* 21 à 26), il apparaît trois assises, la troisième tirant origine, soit de l'assise extérieure périphérique, quand, dans l'octant, la cloison anticline a pris une direction horizontale (*fig.* 13 à g., 17, 18 à d., 19, puis 26, u', u'' et i), soit de l'assise intérieure quand la cloison a pris une direction verticale (*fig.* 14 à d., 20 à g., puis 24, u, i' et i'').

Plus tard, se forme une quatrième assise, c'est-à-dire une troisième assise sous le dermatogène (*fig.* 30 à 32); les figures 27, 28, montrent que la génération de cette troisième assise débute généralement par le cloisonnement transversal des cellules circumaxiales placées sous l'assise périphérique. Dans la figure 30, on peut se rendre compte de la composition et des limites que présentent, à ce stade, l'épicotyle, *te*, et la partie cotylée *sensu stricto* ([3]).

Les octants inférieurs, l' (*fig.* 10), par divisions verticales donnent l'assise p' (*fig.* 11 à 13) qui se dédouble bientôt par des segmentations transversales (*fig.* 14 à 24) en deux couches, génératrices l'une de la partie hypocotylée, *phy*, l'autre du tissu hypophysaire, *h*.

La cellule basale engendre un suspenseur qui se montre toujours bien distinct de l'embryon proprement dit; l'étranglement qui les sépare extérieurement n'apparaît qu'assez tard, après la séparation des assises *phy* et *h* aux dépens des octants inférieurs.

En définitive, les lois embryogéniques fondamentales établies au sujet du *Coronilla minima* et de l'*Onobrychis sativa* se retrouvent chez l'*Ornithopus perpusillus*; elles offrent cependant beaucoup plus de régularité chez cette dernière espèce, qui peut ainsi être élevée au rang de véritable *archétype* de la famille dont le *Coronilla* était considéré jusqu'ici comme un simple type représentatif ([4]).

Chez l'*Ornithopus*, en outre, le mode de construction de la partie cotylée *s. lato* peut être suivi assez exactement; il ne comporte pas la différenciation, à la troisième génération, d'une cellule épiphysaire, homologue d'un quadrant, mais la constitution néanmoins, plus tard, d'un *tissu épiphysaire*, primordium de l'épicotyle, à l'édification duquel concourent les quatre quadrants.

A l'heure actuelle, l'examen de trois espèces chez les Hédysarées n'a fait connaître que de profondes analogies; il sera nécessaire d'entreprendre d'autres recherches si l'on veut être mieux renseigné sur les différences qu'offriraient les autres espèces de la tribu dans l'édification de leurs formes embryonnaires.

([3]) Il est bon de rappeler que *pco sensu lato*, comprend le point végétatif de la tige ou *pvt*, et la zone sous-épiphysaire cotylédonaire ou *pco s. stricto*. C'est cette dernière partie qui se trouve désignée dans tous les tableaux récapitulatifs des lois du développement, que nous avons dressés au cours de nos recherches.

([4]) R. Souèges, *Embryogénie et Classification*, 3e fasc., 1948, p. 45.

GÉOLOGIE. — *Sur l'état thermique interne du Globe.*
Note (*) de M. **Alexandre Dauvillier.**

L'auteur, comparant la production de l'énergie géothermique à l'ampleur du volcanisme dans le passé, justifie la théorie des cycles de J. Joly, mais prévoit ceux-ci dix fois plus longs et de fréquence décroissante.

Dans une précédente Note ([1]) nous avons estimé la chaleur interne du Globe en nous basant sur le modèle de E. Roche ([2]) — justifié par de multiples considérations — et la teneur en radioéléments des météorites. La quantité de chaleur ainsi calculée excédait six fois celle issue par conduction de la surface terrestre et fut attribuée à l'énergétique du thermalisme et du volcanisme.

Il était intéressant de comparer l'évolution de cette chaleur interne avec celle du volcanisme dans le passé. Les quatre radioéléments actifs sont ^{232}Th, ^{238}U, ^{235}U et ^{40}K. Par suite de leur vie courte, les deux derniers sont les plus importants. La connaissance du débit thermique dans le passé, se heurte, cependant, à des difficultés : nous ne savons pas si ces éléments sont contemporains et nous ignorons leur âge. La prédominance de ^{208}Pb pourrait signifier que ^{232}Th est plus âgé que les autres, s'il est seulement dû à la radioactivité. Si nous admettons qu'ils sont contemporains et que la concentration en ^{235}U et ^{238}U était initialement la même, leur âge est de 5.10^9 ans. C'est une limite supérieure, car les abondances de ^{207}Pb et ^{206}Pb sont les mêmes et ^{238}U de masse paire, était vraisemblablement plus abondant. On trouve ainsi une production de chaleur interne 1,2 fois plus grande qu'aujourd'hui, il y a 10^9 ans, et 1,7 fois plus grande, il y a 3.10^9 ans.

On peut estimer, d'autre part, l'ampleur du volcanisme dans le passé par l'observation des évents et la considérer comme proportionnelle au carré de leur diamètre. A l'heure actuelle, les cratères actifs n'ont pas un diamètre supérieur au demi-kilomètre. Le volcanisme tertiaire nous montre, au contraire, des cirques considérablement plus vastes. Le plus grand cratère de l'Eifel atteint 2 km. Le grand cirque, dont les lacs-craterlets d'Albano et de Nemi, le Monte-Cavo, jalonnent la périphérie, a 7 km de diamètre. La caldera du volcan Aso, dans l'île Kiou-Shiou, mesure 16 sur 25 km. A Tenerife, celle de Las Cañadas : 16×20 km et l'on peut

---

(*) Séance du 9 novembre 1953.

([1]) A. Dauvillier, *Comptes rendus*, **212**, 1941, p. 1156; *Physique Cosmique*, 1 vol. 350 pages, Hermann, Paris, 1947.

([2]) E. Roche, *Comptes rendus*, **93**, 1881, p. 364.

encore discerner un plus grand cirque démantelé qui l'entoure atteignant 30 × 45 km.

Les atolls tertiaires ont jusqu'à 70 km de diamètre et le guyot d'Enivetok (précambrien ?) a 53 km de diamètre au sommet et 91 à la base. Ainsi, à une époque toute récente (— 30 Méga-ans), 100 fois plus proche de nous que celle de la naissance du Globe, le débit volcanique était 1600 fois plus actif que durant l'ère historique, en considérant seulement un diamètre moyen de 20 km.

En remontant plus loin dans le passé, avant l'ère des périodes géologiques, on observe des formations circulaires dont la grandeur atteint celle des grands cirques lunaires. Ainsi, le *pur volcanisme océanique canarien* montre que les évents éruptifs : Gran Canaria, Tenerife, Palma, Piton, Salvage, Banc de Dacia, Banc Conception, Lanzarote et Fuerteventura, s'alignent sur la périphérie d'un cirque elliptique mesurant 200 sur 400 km. Telle était l'ampleur du volcanisme terrestre, peu après la séparation de la Lune, mais ce phénomène s'y manifestait alors pour la première fois et son mécanisme était tout autre, l'énergie n'étant pas empruntée aux radioéléments. Si l'on ajoute que la fosse centrale canarienne a une profondeur (3 km) double de la profondeur océanique extérieure, la ressemblance avec une formation lunaire apparaîtra plus évidente encore.

Cette énorme disproportion — de 1 à 1000 — existant entre la chaleur produite et l'intensité du volcanisme, montre qu'il existe un retard, une inertie et une accumulation thermique considérables, en accord dans la conception des cycles de J. Joly. Mais le grand géologue attribuait à la Terre un âge dix fois trop court et la durée de ses cycles doit être décuplée (300 Ma). De plus, l'épuisement des radioéléments exige que les périodes de volcanisme intensif se succèdent après des périodes de repos de plus en plus longues, la prochaine ne devant pas avoir lieu avant 300 Ma.

Signalons encore que nous avons reconnu, sur la face Est du Pic de Teide (3 760 m) des traces glaciaires non encore signalées, consistant en un vaste champ de blocs erratiques de lave, se terminant entre la Montaña Blanca et le Teide, à 2 600 m d'altitude, par une succession de grandes moraines de ponce, qui avaient été décrites comme des « dunes » par J. Mascart en 1910 ([3]). De telles traces sont rares sous cette latitude (28° 15′ nord). Elles s'accordent avec celles observées dans le Djurdjura, le Moyen et le Haut-Atlas pour fixer les altitudes limites de la glaciation pléistocène en Afrique.

([3]) A. Brun avait considéré les *stries* qu'il avait observées comme dues à des coulées de laves.

NOMINATIONS.

A l'unanimité des suffrages exprimés, MM. **Marcel Delépine** et **Paul Lebeau** sont réélus Membres de la Commission de contrôle de la circulation monétaire pour une période de trois ans.

PLIS CACHETÉS.

A la demande des auteurs, le pli cacheté accepté en la séance du 12 juin 1950 et enregistré sous le n° 12 700 est ouvert par M. le Président.

Le document qui en est retiré sera soumis à l'examen de la Section des applications de la science à l'industrie.

CORRESPONDANCE.

M. **Jean Lecomte** prie l'Académie de bien vouloir le compter au nombre des candidats à la place vacante, dans la Section de physique générale, par la mort de M. *Jean Becquerel*.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Pacific Science Association. *Organizations engaged in scientific research on an international scale in the Pacific*.

2° Institut des Parcs nationaux du Congo belge. *Exploration du Parc National Albert*. Deuxième série. Fascicule 1.

3° Id. *Exploration du Parc National de l'Upemba. Mission G. F. De Witte en collaboration avec W. Adam, A. Janssens, L. Van Meel et R. Verheyen* (1946-1949). Fascicules 9, 17, 23.

4° Yokohama municipal University. Faculty of arts and science. Department of mathematics. *The Yokohama mathematical Journal*, Vol. I, n° 1.

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Principe de l'augmentation des longueurs extrémales.* Note (*) de MM. **Joseph Hersch** et **Albert Pfluger**, présentée par M. Paul Montel.

La longueur extrémale d'une famille de courbes ne peut pas diminuer à la suite d'une application analytique. (On sait qu'elle reste invariante si l'application est univalente). Ce principe général est apparenté aux principes de Nevanlinna sur la mesure harmonique et la distance hyperbolique. Dans un cas particulier, il livre une propriété établie indépendamment par Jenkins; dans un autre cas, davantage.

1. Nous adoptons, pour la longueur extrémale $L_{\{c\}}$ d'une famille de courbes $\{c\}$, la définition donnée dans une Note antérieure ([1]); c'est une forme modifiée de la définition usuelle d'Ahlfors et Beurling ([2]).

Soit $\{c\}$ une famille de courbes sur une surface de Riemann; la famille $\{c'\}$, image de $\{c\}$ par une fonction analytique $z'=f(z)$, a une longueur extrémale $L_{\{c'\}} \geqq L_{\{c\}}$.

Démonstration. — Soit $\rho(z)$ une répartition ([3]) concurrente pour $\{c\}$; appelons z_i les images réciproques de z'; la répartition

$$\rho'(z') = \begin{cases} \text{Max}_i \left[\rho(z_i) \left| \dfrac{dz'}{dz_i} \right|^{-1} \right] & \text{si tous les } \dfrac{dz'}{dz_i} \text{ sont différents de zéro,} \\ 0 \quad \text{si un } \dfrac{dz'}{dz_i} = 0 & \text{(ces } z' \text{ sont isolés),} \end{cases}$$

est concurrente pour la famille $\{c'\}$, car $\int_{c'} \rho' |dz'|$ majore $\int_{c_i} \rho |dz|$ pour tout i, elle est donc $\geqq 1$ puisqu'une des courbes c_i appartient à $\{c\}$. De plus, $\overline{\iint} \rho'^2 \, d\tau' \leqq \overline{\iint} \rho^2 \, d\tau$, ce qui démontre notre théorème.

2. Le principe énoncé ci-dessus et sa démonstration se généralisent immédiatement au cas suivant. Nous inspirant de Jenkins ([4]), donnons-nous un système $\{c_1\}, \{c_2\}, \ldots, \{c_k\}$ de familles de courbes, et définissons la fonction

$$M(a_1, a_2, \ldots, a_k) = \inf_\rho \overline{\iint} \rho^2 \, d\tau,$$

où sont admises à concurrence toutes les répartitions ρ telles que $\int_{c_\nu} \rho \, ds \geqq a_\nu > 0$

(*) Séance du 9 novembre 1953.

([1]) J. Hersch, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 569.

([2]) *Acta Math.*, 83, 1950, p. 114.

([3]) C'est-à-dire une fonction réelle non négative.

([4]) *Trans. Amer. Math. Soc.*, 67, 1949, p. 327-350.

pour toute courbe $c_\nu \in \{c_\nu\}$ $(1 \leqq \nu \leqq k)$. *Alors*

$$M'(a_1, a_2, \ldots, a_k) \leqq M(a_1, a_2, \ldots, a_k),$$

où M' se rapporte aux familles-images $\{c'_1\}, \{c'_2\}, \ldots, \{c'_k\}$.

3. Le principe d'augmentation des longueurs extrémales est en relation avec les principes de Nevanlinna sur l'augmentation de la mesure harmonique et sur la diminution de la distance hyperbolique. On s'en assure sans peine, dans les cas les plus simples, à l'aide des résultats annoncés dans la Note ([1]) (§ 2 et 3) (en raisonnant avec les familles $\{\gamma\}$).

4. Soit $Q(\beta_1 \alpha_1 \beta_2 \alpha_2)$ un quadrilatère [*cf.* ([1])]. Supposons qu'il existe une fonction $f(z) = u + iv$ analytique dans Q, continue sur la frontière, et telle que $v \leqq -b$ sur α_1, $v \geqq b$ sur α_2, et $|u| < a$ dans tout Q. Alors le module $\mu_{\beta_1\beta_2}$ de Q satisfait

$$\mu_{\beta_1\beta_2} \leqq \frac{a}{b}.$$

Démonstration. — Soient $\{c\}$ la famille des arcs de Jordan dans Q reliant β_1 à β_2; et $\{\sigma\}$ celle des arcs dans le rectangle $|u| < a$, $|v| < b$, reliant les deux côtés verticaux. Chaque arc σ contient un arc $c' = f(c)$ donc $L_{\{\sigma\}} \geqq L_{\{c'\}} \geqq L_{\{c\}}$ (principe d'augmentation); d'où l'inégalité

Remarque. — Dans un article récent ([5]), Jenkins a démontré une propriété équivalente; sa *méthode*, bien que liée à plusieurs hypothèses restrictives, présente une forte analogie avec notre démonstration générale du principe d'augmentation (§ 1); nous avons cependant travaillé indépendamment de lui. Nevanlinna ([6]) avait déjà démontré une inégalité analogue, bien que moins forte.

5. Soient G un domaine de Jordan sur une surface de Riemann; K un continu simplement connexe dans G; $z' = f(z)$ une fonction analytique bornée dans G. Appelons D le domaine doublement connexe G — K; γ_1 le contour *extérieur* de K' ([7]), et Γ_1 celui de G'; D_1 le domaine doublement connexe de contours γ_1 et Γ_1. Alors

$$\mu_{D_1} \geqq \mu_D.$$

Démonstration. — Soient $\{c\}$, resp. $\{c_1\}$, la famille des arcs de Jordan joignant les deux contours de D, resp. D_1. Tout arc c_1 contient un arc c', donc $L_{\{c_1\}} \geqq L_{\{c'\}} \geqq L_{\{c\}}$ (principe d'augmentation); d'où l'inégalité.

Remarque. — Si la fonction $f(z)$ applique D de façon non triviale ([8]) dans

---

([5]) *Ann. of Math. Studies*, 30, 1953, p. 87-94.

([6]) *Eindeutige analytische Funktionen*, Springer, 1936, p. 75-76.

([7]) C'est la frontière de la composante connexe du complément de K' qui contient le point à l'infini.

([8]) C'est-à-dire non-homotope dans D_2 à une application constante.

un domaine doublement connexe D_2, alors $D_2 \supset D_1$ et $\mu_{D_2} \geqq \mu_{D_1}$, donc $\mu_{D_2} \geqq \mu_D$. Cette dernière inégalité a déjà été démontrée par Schiffer (9) et par Jenkins (8).

6. Si $z' = f(z)$ est une fonction D-pseudo-analytique (10) douée de dérivées partielles, le principe d'augmentation devient $L_{\{c'\}} \geqq D^{-1}$. $L_{\{c\}}$, soit (§ 2) $M'(a_1, \ldots, a_k) \leqq D . M(a_1, \ldots, a_k)$.

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Compléments à des théorèmes de E. Landau, M. Fekete et V. Bernstein.* Note de M. **Maurice Blambert**, présentée par M. Paul Montel.

Des résultats classiques mettent en lumière l'influence de la nature de la suite $\{a_n\}$ des coefficients d'une série de Dirichlet $f(s) = \Sigma a_n e^{-s\lambda_n}$, $\lambda_n \uparrow \infty$, sur la répartition des singularités de la fonction qu'elle définit. Si les a_n sont réels non négatifs, le point réel de l'axe de convergence, $\mathcal{R}s = \sigma = \sigma_c^f$, est singulier pour $f(s)$ (théorème dû à E. Landau). Le résultat subsiste s'il existe τ, $0 < \tau < \pi/2$, tel que $|\tau_n| < \tau$, en posant $a_n = |a_n| e^{i\tau_n}$, $n \geqq n_0 \geqq 1$ (théorème dû à M. Fekete). V. Bernstein convient de dire qu'il y a un changement de signe entre les coefficients non nuls a_n et a_{n+1} s'il y a un changement de signe entre $\mathcal{R}a_n$ et $\mathcal{R}a_{n+1}$, et énonce : si la suite $\{\lambda_n\}$ satisfait à $\underline{\lim}(\lambda_{n+1} - \lambda_n) = h > 0$ et si la suite $\{a_n\}$ satisfaisant à $|\tau_n| < \tau$ ou bien $\pi - \tau < \tau_n < \pi + \tau$, $(0 < \tau < \pi/2)$, présente des changements de signe seulement entre les coefficients a_{n_ν} et $a_{n_\nu+1}$, alors $f(s)$ possède au moins un point singulier sur le segment $|\mathcal{I}s| \leqq \pi D$ de son axe de convergence, où D désigne la densité maximum de la suite $\{\mu_\nu\}$, avec $\mu_\nu = (1/2)(\lambda_{n_\nu} + \lambda_{n_\nu+1})$. D'autres résultats intéressants sont bien connus, notamment des théorèmes de G. Pólya et A. Ostrowski, qu'il serait trop long de rappeler ici. L'objet de cette Note est, en se limitant aux séries à suite $\{\lambda_n\}$ mesurable, d'énoncer des propriétés analogues à celles énoncées ci-dessus mais en élargissant le champ des hypothèses portant sur $\{a_n\}$. La suite $\{a_n\}$ sera dite satisfaire à une hypothèse du type Fekete s'il existe τ, $0 < \tau < \pi/2$, tel que $|\tau_n| < \tau$ dès que $n \geqq n_0 \geqq 1$. Elle sera dite satisfaire à une hypothèse du type Fekete-B si, plus généralement, $|\tau_n| < \tau$ ou bien $\pi - \tau < \tau_n < \pi + \tau$. (C'est une hypothèse du type Fekete-B qui figure dans le théorème de V. Bernstein).

Théorème I. — *Dans les hypothèses : 1° la suite $\{\lambda_n\}$ de $f(s) = \Sigma a_n e^{-s\lambda_n}$, avec $\sigma_c^f < \infty$, est mesurable à densité finie* $D > 0$; 2° *posant* $C(z) = \Pi[1 - (z^2/\lambda_{n_\nu}^2)]$, *où la suite strictement croissante $\{\lambda_{n_\nu}\}$ est une suite partielle, mesurable à densité*

(9) *Quart. Jour. Math.*, **17**, 1946, p. 197-213.

(10) H. Grötzsch, *Leipziger Ber.*, **80**, 1928, p. 503-507; **82**, 1930, p. 69-80; A. Pfluger, *Comptes rendus*, **231**, 1950, p. 1022; J. Hersch et A. Pfluger, *Comptes rendus*, **234**, 1952, p. 43.

$\Delta \geq 0$, *extraite de* $\{\lambda_n\}$; *alors tout point* α *de l'axe d'holomorphie* $\sigma = \sigma_{\mathcal{H}}$, *centre d'un intervalle de longueur* $2l(l > 0)$ *régulier pour* $f(s)$, *est centre d'un intervalle de longueur* $2(l - \pi\Delta)$ *régulier pour* $\psi(s) = \Sigma a_n C(\lambda_n) e^{-s\lambda_n}$ *si* $l > \pi\Delta$. *Si* $\Delta = 0$, *la fonction* $\psi(s)$ *est régulière en chaque point de l'axe* $\sigma = \sigma^f_{\mathcal{H}}$ *où* $f(s)$ *est elle-même régulière; si, en outre,* $\{\lambda_n\}$ *admet un indice de condensation fini, alors tout point singulier « semi-isolé sur l'axe d'holomorphie » pour* $f(s)$ *est singulier pour* $\psi(s)$.

J'appelle ainsi tout point frontière d'un intervalle ouvert de longueur non nulle situé sur l'axe d'holomorphie et régulier pour $f(s)$.

Ces résultats permettent d'énoncer le

THÉORÈME II.1. — *Dans les hypothèses :* 1° $\{\lambda_n\}$ *est mesurable, à densité* $D > 0$, *et telle que* $\underline{\lim}(\lambda_{n+1} - \lambda_n) = h > 0$, $(-\infty < \sigma^f_c < \infty$; *les* a_n *sont supposés tous non nuls*$)$; 2° $\{\lambda_{n_\nu}\}$, *extraite de* $\{\lambda_n\}$, *est mesurable à densité* $\Delta \geq 0$ $(\{\lambda'_m\}$ *est la suite strictement croissante complémentaire à* $\{\lambda_{n_\nu}\}$ *par rapport à* $\{\lambda_n\})$; 3° *la suite* $\{a'_m\}$ *complémentaire à* $\{a_{n_\nu}\}$ *satisfait à une hypothèse du* type *Fekete;* 4° *un changement de signe de* $\mathcal{R}\{a'_m C(\lambda'_m)\}$ *se produit dans le passage de l'indice* m_ν *à l'indice* $m_\nu + 1$; D_μ *est, par définition, la densité « maximum » de la suite* $\{\mu_\nu\}$, *avec*

$$\mu_\nu = \frac{1}{2}(\lambda'_{m_\nu} + \lambda'_{m_\nu+1});$$

alors, dans tout intervalle $|\mathcal{J}s| > \pi(\Delta + D_\mu)$ *de l'axe* $\sigma = \sigma^f_{\mathcal{H}}$ *existe au moins un point singulier pour* $f(s)$.

On suppose pour la démonstration qu'il existe sur $\sigma = \sigma^f_{\mathcal{H}}$ au moins un intervalle de longueur supérieure à $2\pi\Delta$ et régulier pour $f(s)$.

THÉORÈME II.2. — *Dans les hypothèses du théorème* II.1 *et si* $\{\mu_\nu\}$ *est mesurable, alors tout intervalle* $|\mathcal{J}s| > 2\pi\Delta$ *de* $\sigma = \sigma^f_{\mathcal{H}}$ *contient au moins un point singulier pour* $f(s)$.

THÉORÈME II.3. — *Dans les hypothèses du théorème* II.1 *et si* $\Delta = 0$, *alors le point réel* $\sigma^f_{\mathcal{H}} = s$ *est singulier pour* $f(s)$.

Le théorème II.3 est un complément immédiat du théorème de Landau-Fekete. Il est facile de donner des exemples où le théorème de V. Bernstein ne s'applique pas alors que le théorème II.1 s'applique; mieux encore, où le théorème de V. Bernstein donnerait le même résultat que le théorème II.1 si on l'énonçait sans tenir compte de son hypothèse sur $\{a_n\}$. Plus généralement, on peut énoncer le

THÉORÈME III. — *L'assertion du théorème* II.1 *subsiste dans les hypothèses* (1), (2), (4), *mais en remplaçant* (3) *par* (3') : *la suite* $\{a'_m\}$ *satisfait à une hypothèse du type Fekete-B.*

Toutes ces propriétés, et d'autres, peuvent être énoncées sous des hypothèses un peu plus générales; on a choisi les libellés ci-dessus pour des raisons de simplicité d'énoncés et de démonstrations.

MÉCANIQUE. — *Sur un servomécanisme non linéaire à plusieurs variables indépendantes.* Note de M. **Dusan Mitrovic**, présentée par M. Henri Villat.

La recherche d'une courbe intégrale d'une équation différentielle vérifiant des conditions données pour la variable indépendante $t \neq 0$ est une des applications très importantes de l'analyseur différentiel électronique du type analogique. Cependant, on ne peut imposer à la machine que les conditions initiales pour $t = 0$. On est donc, toujours, obligé de tâtonner ([1]). La figure 1 représente un schéma qui permet de résoudre le même problème sans aucun tâtonnement, dans le cas très simple $y'' + \omega^2 y = 0$, cas que nous généraliserons ensuite.

Le dispositif T délivre une impulsion électrique à l'époque $n\tau + t_1$, n étant l'ensemble des nombres entiers, positifs et négatifs, τ la période et t_1 une valeur donnée de la variable t. Grâce à ces impulsions, les interrupteurs électroniques S_1 et S_2 se ferment de sorte que les tensions instantanées $y(t_1)$ et $y'(t_1)$ sont transmises sur les condensateurs de mémoire C_1 et C_2 et comparées aux conditions posées sur les potentiomètres P_1 et P_2. Les écarts sont appliqués aux entrées des amplificateurs A_1 et A_2 qui fournissent à leurs sorties, si le système est stable, les tensions $y(0)$ et $y'(0)$ correspondant aux conditions $y(t_1)$ et $y'(t_1)$.

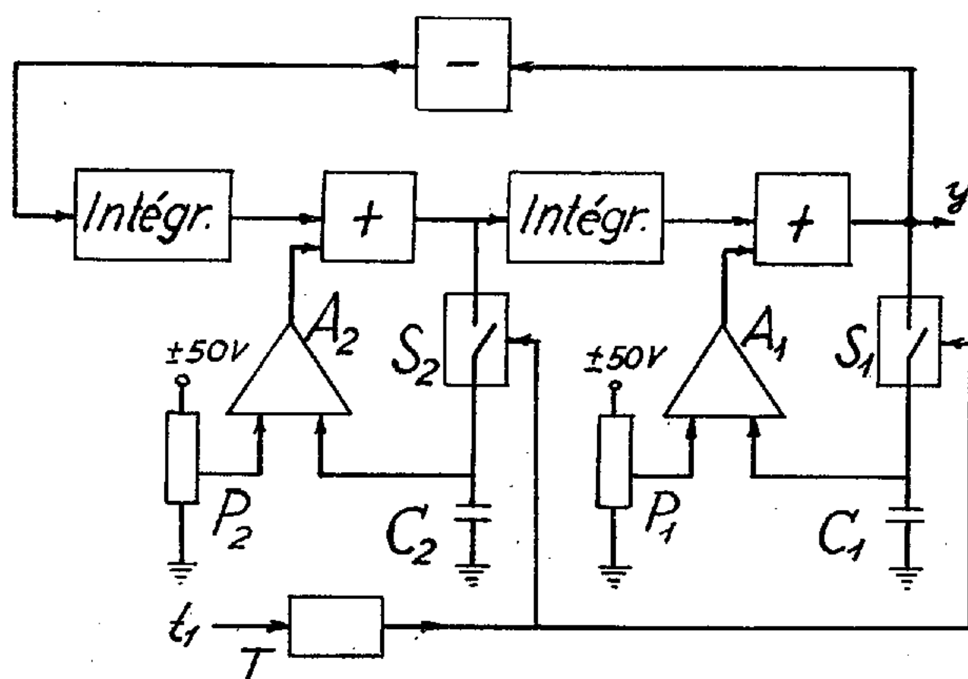


Fig. 1.

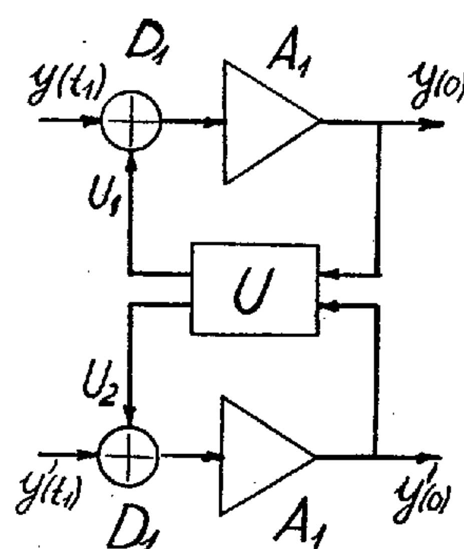


Fig. 2.

Généralisation. — Pour simplifier l'écriture nous nous bornerons à l'équation

$$y'' = f(t, y, y'). \tag{1}$$

Nous supposons que la fonction f admet dans un parallélépidède P des dérivées partielles continues du premier ordre par rapport à y et y'.

([1]) A. B. Mac Nee, *Proc. Inst. Rad. Eng.*, 37, n° 11, 1949, p. 1315.

Le servomécanisme est chargé, ainsi que dans l'exemple précédent, de chercher et poser les conditions initiales pour $t=0$ qui définissent la même courbe intégrale que les conditions données pour $t=t_1$.

En partant des intégrales premières, on a évidemment dans un parallélépipède intérieur au premier

$$(2) \qquad U_1[y(0), y'(0)] = y(t_1), \qquad U_2[y(0), y'(0)] = y'(t_1);$$

où les fonctions U_1 et U_2 admettent les dérivées partielles continues du premier ordre par rapport à $y(0)$ et $y'(0)$.

Le servomécanisme doit résoudre le système (2) par rapport à $y(0)$ et $y'(0)$. Il s'agit donc d'un servomécanisme non linéaire à deux variables indépendantes comportant des organes à fonctionnement discontinu. Pour éliminer la discontinuité de notre étude, nous supposons que la période τ est petite vis-à-vis des constantes de temps dans les boucles correspondantes. Ce fait se justifie par des raisons pratiques. Le schéma de principe est représenté par la figure 2. La boucle principale, qui résout l'équation différentielle joue le rôle du « générateur » U des fonctions U_1 et U_2. D_1 et D_2 sont des discriminateurs d'écarts.

D'après les formules classiques du calcul opérationnel l'image des équations qui définissent le phénomène transitoire est de la forme

$$(3) \qquad U_1(Y_0, Y'_0) - y(t_1) = \frac{Y_0}{G(p)}, \qquad U_2(Y_0, Y'_0) - y'(t_1) = \frac{Y'_0}{G(p)};$$

Y_0 et Y'_0 étant les tensions qui représentent les conditions pour $t=0$, et $G(p)$ le coefficient de transfert isomorphe des amplificateurs A_1 et A_2. Pour $p \to 0$ et $G(0) \gg 1$ l'équation (3) devient (2).

Si l'on assujettit les fonctions U_1 et U_2 à une approximation linéaire dans le voisinage du point d'équilibre $[y(0), y'(0)]$, les équations (3), grâce à (2), fournissent

$$(4) \qquad \left[\Delta - \frac{I}{G(p)}\right]\vec{Y} - \vec{b} = 0,$$

I étant la matrice unité d'ordre 2, Δ la matrice des coefficients du système linéaire. $\vec{Y}$ est le vecteur de composantes Y_0 et Y'_0 et $\vec{b} = \Delta\vec{y}$, $\vec{y}$ étant le vecteur de composantes $y(0)$ et $y'(0)$.

Pour de petits écarts à partir du point d'équilibre notre étude se ramène donc à celle des servomécanismes linéaires à plusieurs variables indépendantes. Dans le cas où il y a discontinuité l'analyse est analogue [2].

---

[2] F. H. RAYMOND, *Ann. Télécommunications*, 4, nos 7, 8, 9, 10, 1949, p. 250-256, 307-314, 347-357.

Avec l'aide de M. Miodrag Rakié nous avons développé et réalisé le schéma de la figure 1. Les détails seront donnés ailleurs (³).

MÉCANIQUE PHYSIQUE. — *Compensation réciproque des tensions statiques et des extensions relatives dans les épreuves de fatigue par tractions répétées.* Note de M. **Albert Laborde**, présentée par M. Pierre Chevenard.

Quand un fil textile soumis à une épreuve de fatigue par traction supporte, avant le début de chaque extension, une charge statique F, toujours la même, les conditions initiales qui déterminent l'accommodation du fil sont strictement établies si l'épreuve est conduite à extension relative $\Delta L/L$ constante.

Sur un appareil d'essai pouvant imposer une épreuve de ce type (¹), on constate expérimentalement que la tension F/S (F, charge statique invariable; S, section du fil au début de l'épreuve) et l'extension relative $\Delta L/L$ que le fil peut tolérer sans rupture pour un nombre donné T de tractions, sont reliées linéairement, en première approximation, suivant une expression

$$\frac{F}{S} = K_T - E_T \frac{\Delta L}{L}, \tag{a}$$

(K_T et E_T, constantes pratiquement notées en grammes par millimètre carré).

Si plusieurs fils d'une même matière subissent des extensions relatives différentes, en même temps que chacun d'eux supporte une charge répondant à l'expression (*a*), les premières différences d'allongement dues aux charges statiques s'atténuent rapidement; puis les fils s'allongent avec une même vitesse et se rompent successivement plus ou moins tôt après avoir toléré sans rupture un certain nombre choisi de tractions T, assez grand pour que déjà l'accommodation du fil à la rigueur de l'épreuve soit manifeste.

Les différences d'extension relative sont alors compensées par des valeurs appropriées des charges.

On peut interpréter sommairement ce résultat en admettant :

1° que si deux fils A et A′, d'une même matière, se rompent après un même nombre T d'extensions, ils ont supporté l'un et l'autre à la fin de chaque extension d'un même rang, des tensions totales égales.

Si $\Delta F/S$ et $\Delta F'/S'$ sont les surtensions résultant pour chaque fil de l'extension

---

(³) *Recueil des travaux de l'Institut de Recherches sur la structure de la matière*, Belgrade, 4, 1953.

(¹) *L'extenseur à répétition.* — Établi en collaboration avec M. Maurice Leblanc (*L'Industrie textile*, 66ᵉ année, n° **748**, 1949, p. 77 à 80). Sur cet instrument, les allongements par déformation permanente sont absorbés à chaque cycle, et le fil est repris sous une même longueur L invariable pour une nouvelle extension ΔL (brevet n° **942.627** du 4 mars 1947).

relative $\Delta L/L$, on peut écrire, au cycle de rang i :

$$\left(\frac{F+\Delta F}{S}\right)_i+\left(\frac{F'+\Delta F'}{S'}\right)_i=K_i$$

Cette constante K_i étant valable pour tous les fils qui présentent une tolérance T.

2° que $\Delta L/L$ est assez petit pour que, dans l'intervalle ΔL, on puisse appliquer la loi de Hooke d'où se déduit la valeur de la surcharge

$$(\Delta F)_i=\left(\frac{\Delta L}{L}\right)(E_i S_i+F)$$

(E_i, module de Young instantané, S_i, section du fil modifiés simultanément par accommodation au cycle i, selon l'évolution très lente des caractères plastiques et visqueux du fil).

On peut alors écrire :

$$(b)\qquad K_i=\frac{F}{S_i}+\frac{\Delta L}{L}\left(E_i+\frac{F}{S_i}\right),\qquad \text{d'où :}\qquad \frac{F}{S_i}=\frac{K_i-E_i\frac{\Delta L}{L}}{1+\frac{\Delta L}{L}}.$$

Le dénominateur $1+\Delta L/L$, est très voisin de l'unité ($\Delta L/L$ varie pratiquement entre 0,003 et 0,020 dans le cas des textiles). Ainsi, entre ces limites, l'expression (b) est très sensiblement linéaire comme l'expression (a) obtenue expérimentalement. En écrivant cette dernière sous la forme théorique (b) soit :

$$(a')\qquad \frac{F}{S}=\frac{K_T-E_T\frac{\Delta L}{L}}{1+\frac{\Delta L}{L}},$$

elle demeure valable pour transcrire les résultats de mesures dont la précision insuffisante ne permet pas de distinguer la branche d'hyperbole très tendue (a'), de la droite (a), elle exprime mieux aussi sans doute la réalité physique et mécanique des faits.

La similitude des expressions (a') et (b) incite à dénommer les constantes, K_T : *sévérité résultante* de l'épreuve de fatigue, et, E_T : *module résultant instrumental* de réaction à la fatigue, pour une tolérance T.

En effet, K_T et E_T peuvent varier avec le rythme des tractions et avec l'inertie des mécanismes qui remettent le fil, avant le début de chaque extension, sous la charge statique F.

On ne saurait dire, sans une longue étude, si K_T et E_T peuvent être considérées comme une moyenne des T valeurs K_i et E_i prises de cycle en cycle, ou bien comme une limite de celles-ci, ou comme tout autre valeur particulière.

Pour une machine déterminée, ces constantes dépendent des propriétés élastiques de la substance textile. Quand certains traitements mécaniques ou

chimiques modifient la tolérance T du fil, la compensation première n'est plus valable et cette variation s'apprécie d'une façon sensible.

Par ailleurs, quand un groupe de fils de section S connue doit subir une épreuve de la sévérité requise K_T, tous les fils supportant des charges statiques égales, l'expression (a') permet de calculer l'un des éléments de base F ou $\Delta L/L$, l'autre étant imposé ou choisi.

Pratiquement, des graphiques peuvent être établis.

MÉCANIQUE PHYSIQUE. — *Sur la variation de la perméabilité magnétique d'un acier doux soumis à un effort périodique.* Note de MM. **Georges Vidal** et **Pierre Lanusse**, présentée par M. Pierre Chevenard.

André Langevin (1) indique que, dans les aciers, la variation de la perméabilité magnétique μ, en fonction de la contrainte σ de traction exercée, présente l'allure schématisée à la figure 1 : à un accroissement linéaire et réversible succéderait, après une première anomalie α, un palier réversible et, après une deuxième anomalie β, une diminution irréversible.

Après avoir récemment indiqué (2) que cette allure de variation est, dans le cas de l'acier doux recuit, spécifique de la traction et des champs inducteurs inférieurs au début de la saturation, il nous a semblé intéressant de tenter de détecter, au moyen d'un montage simple, les anomalies α et β durant une sollicitation aux efforts périodiques.

Une éprouvette en acier à 0,12 % de carbone recuit comporte une fente longitudinale qui divise l'éprouvette en deux branches, sur lesquelles sont respectivement disposés un enroulement primaire P de 100 spires et un enroulement secondaire S de 10 spires (*fig.* 2). L'enroulement primaire P est parcouru par un courant continu réglable, qui crée un flux φ fermé dans l'éprouvette. Aux pertes près et en négligeant les variations élastiques de longueur et de section, l'équation des circuits magnétiques indique qu'à une variation $\Delta\mu$ de la perméabilité correspond une variation proportionnelle $\Delta\varphi$ du flux. En sollicitant l'éprouvette par une contrainte périodique et sinusoïdale σ, on induit donc dans l'enroulement secondaire S une f. é. m. e qui est égale à

$$e = -A\frac{d\varphi}{dt} = -B\frac{d\mu}{dt} = -B\frac{d\mu}{d\sigma}\frac{d\sigma}{dt} = -C\frac{d\mu}{d\sigma}\cos\omega t \quad \text{(A, B, C, et } \omega \text{ constantes).}$$

En examinant sur un oscillographe cathodique la variation de e, en fonction du temps t, celle-ci affectera différentes formes selon la valeur de la contrainte.

On peut, en particulier faire agir une contrainte alternée d'amplitude

(1) *J. Phys. Rad.*, **12**, 1951, p. 476-481.

(2) *Comptes rendus*, **237**, 1953, p. 902.

constante $\pm\sigma$ autour d'un point, représentant une contrainte moyenne fixe Σ, que l'on peut progressivement déplacer le long de l'axe des efforts.

Dans la zone $O\alpha$, où $d\mu/d\sigma$ est constant et positif, la variation de e devrait être sinusoïdale; dans la zone $\alpha\beta$ où $d\mu/d\sigma$ est nul, la variation de e devrait être nulle; dans la zone $\beta\gamma$ où $d\mu/d\sigma$ est variable et négatif la variation de e serait à nouveau très approximativement sinusoïdale, mais avec changement de signe.

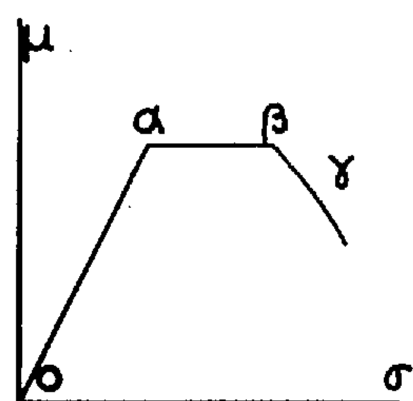


Fig. 1

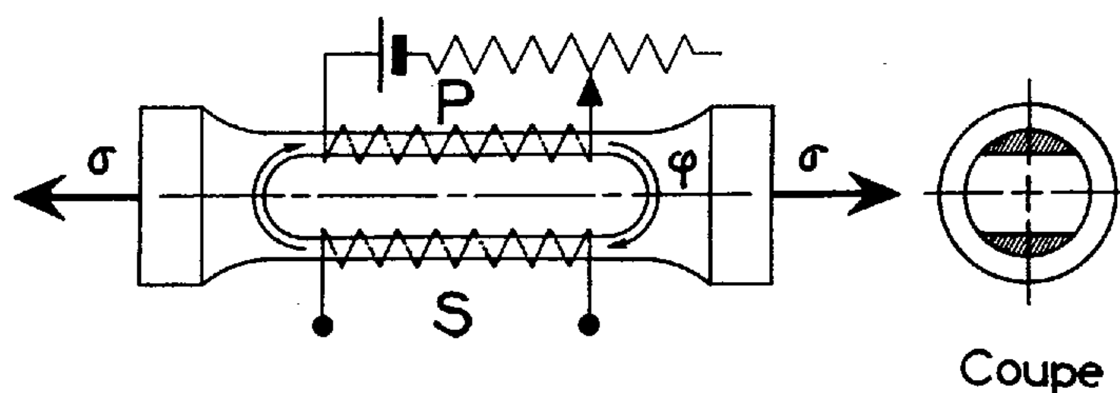


Fig. 2

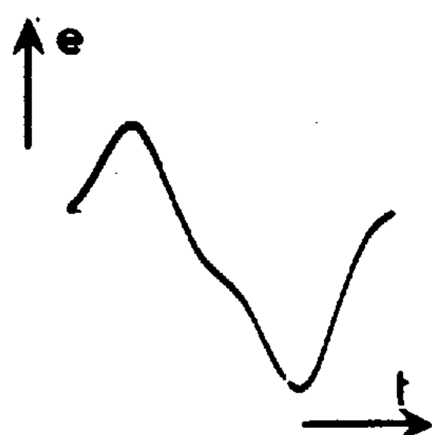


Fig. 3

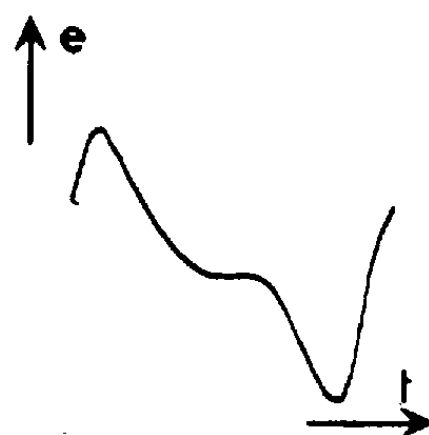


Fig. 4

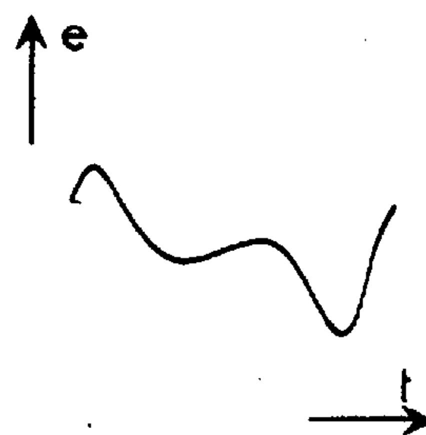


Fig. 5

Les essais effectués au moyen d'un pulsateur Schenck à 35 Hz de fréquence, donnent les résultats suivants :

1° Si, pour une faible valeur donnée de la contrainte alternée ($\sigma \pm 2\,\text{kg/mm}^2$), on fait varier lentement la contrainte moyenne Σ de $10\,\text{kg/mm}^2$ en compression à $10\,\text{kg/mm}^2$ en traction, on constate une variation sinusoïdale de e; cette tension s'annule lorsque l'effort varie dans le palier $\alpha\beta$; la valeur de e se manifeste à nouveau, en s'inversant, au delà du point β.

2° Si, pour une forte valeur donnée de la contrainte alternée $\sigma(\pm 7\,\text{kg/mm}^2)$ on fait varier lentement la contrainte moyenne Σ de $5\,\text{kg/mm}^2$ en compression à $5\,\text{kg/mm}^2$ en traction, on constate une variation sinusoïdale déformée de e dans la zone de compression (*fig.* 3), l'apparition d'un palier lorsque la contrainte maximum en traction dépasse le point α (*fig.* 4) et l'existence d'une remontée après ce palier, lorsque cette même contrainte dépasse le point β (*fig.* 5). Le palier et la remontée après ce palier se raccordent à la courbe sans discontinuité.

3° Les contraintes maxima de traction, à partir desquelles apparaissent

respectivement le palier détectant α et la remontée détectant β sont fonction de la valeur du courant continu qui traverse l'enroulement primaire.

L'ensemble de ces divers résultats confirme, en sollicitation d'efforts périodiques, l'existence d'un maximum réversible de la perméabilité magnétique de l'acier doux en traction ([1]), ([2]) et l'absence d'une singularité semblable en compression ([2]). En définitive, pour cet acier et dans nos conditions d'essai, les anomalies α et β définies par A. Langevin sont peu accusées, inexistantes en compression pour toutes les valeurs du champ inducteur, inexistantes en traction pour les champs inducteurs élevés et, lorsqu'elles existent, sensiblement fonction du champ inducteur.

ASTROPHYSIQUE. — *Observation de* AE Aquarii. Note de MM. **François Lenouvel** et **Marcel Golay** ([1]), présentée par M. André Danjon.

En août 1953, nous avons consacré 12 nuits à l'observation photoélectrique continue de AE *Aqr*. Les mesures représentent une durée totale d'observation de 48 h, elles ont été faites au télescope de 120 cm de l'Observatoire de Haute-Provence. Les filtres colorés utilisés sont les verres de Schott, BG 12 (bleu) OG 4 A (jaune) et UG 1 (ultra violet).

Les résultats confirment en tous points ceux qui sont exposés dans une Note précédente ([2]) : les explosions se superposent à une lente oscillation de l'éclat moyen de la variable, elles apparaissent principalement au voisinage des maxima moyens. L'explosion la plus remarquable s'est produite le 18 août vers 23 h 50 m T.U. : la variation d'éclat atteint alors une magnitude en 4 m (*fig.* 1).

Pendant la nuit du 17 août, nous avons obtenu deux spectres de cette variable, le premier sur plaque Eastman 103 *a*O (région bleue et violette) et le second sur plaque 103 *a*C (région visible). Ces deux clichés montrent un spectre continu faible qui ne s'étend pas, vers le violet, au delà de Hγ. Les raies Hα, Hβ, Hγ, Hδ et Hε se détachent, en émission, sur le fond continu.

Les résultats photométriques et spectroscopiques nous conduisent à penser que les raies d'émission de l'hydrogène sont à l'origine des explosions. En effet, l'amplitude de celles-ci est toujours plus petite dans les observations à travers le filtre jaune qui ne transmet que les radiations de longueurs d'onde supérieures à 4 900 Å. Les faibles variations enregistrées correspondent à celles du spectre continu car la sensibilité du photomultiplicateur à couche Sb-Cs est très réduite pour la raie Hα. Les explosions observées à travers le filtre bleu sont beaucoup plus fortes ; ce filtre est transparent de 3 500 à 5 000 Å. Dans ce cas une partie importante de la réponse photoélectrique est due aux raies d'émission puisque le spectre continu est faible.

([1]) Avec la collaboration technique de M. J. Daguillon.

([2]) *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 1282.

Pour vérifier ce fait, nous avons photographié AE *Aqr* en isolant approximativement la raie Hα (plaque 103 *a*E associée au filtre Ilford 608). 15 clichés ont été pris les 18 et 19 août au télescope de 80 cm relié par interphone à la

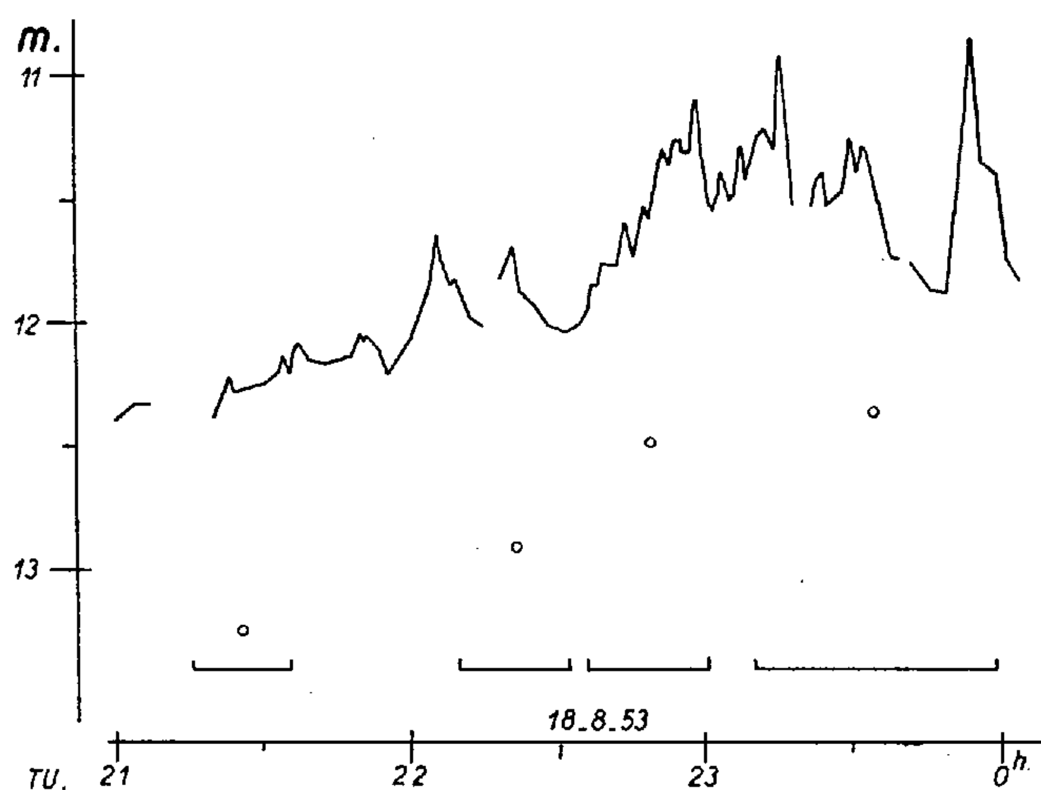


Fig. 1.

coupole du télescope de 120 cm qui porte notre photomètre photoélectrique. Les clichés sont obtenus tantôt dans des phases calmes, tantôt au moment des explosions. Les instants de début et de fin de pose sont notés sur l'enregis-

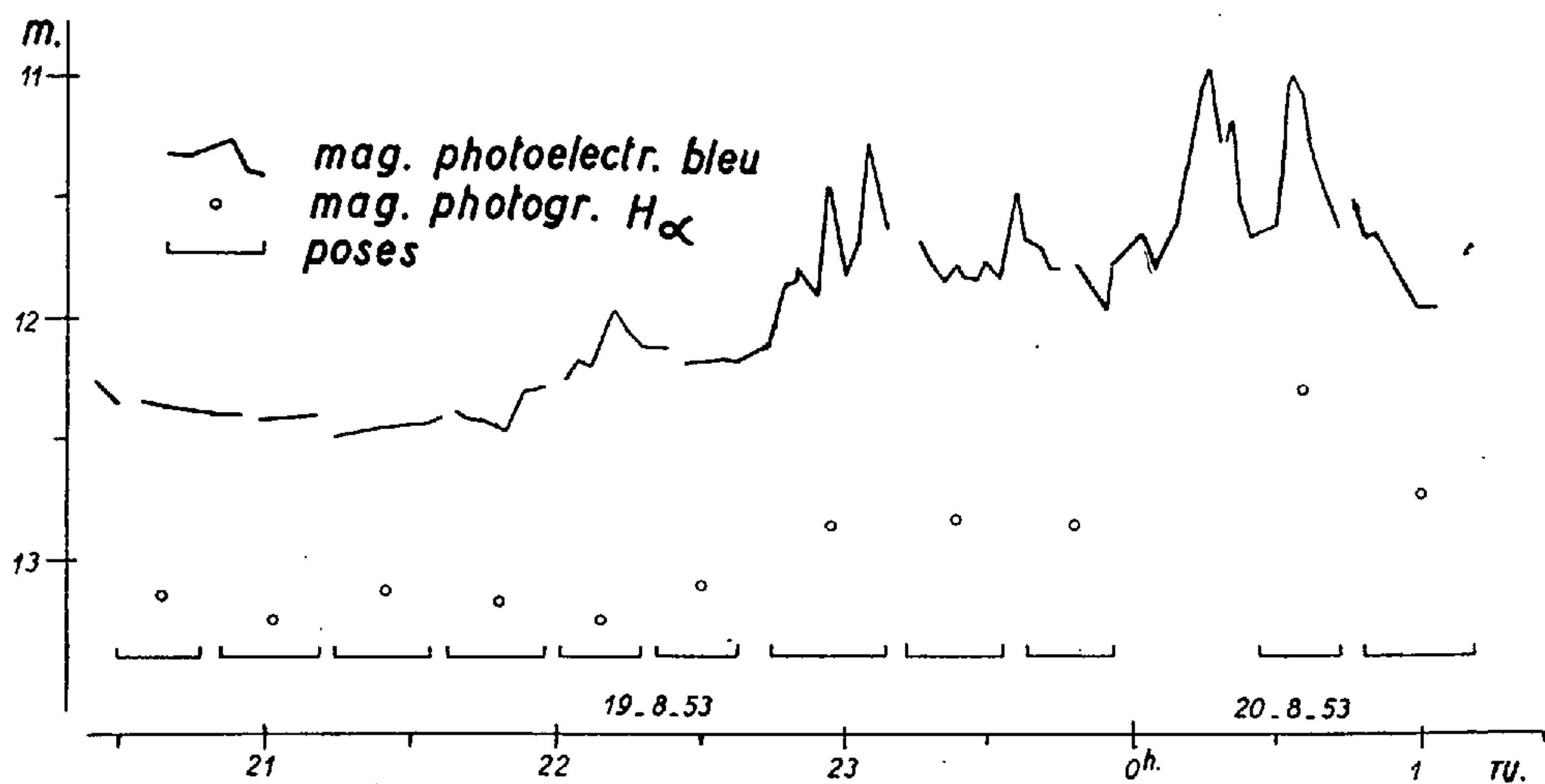


Fig. 2.

trement photoélectrique, ils sont reportés sur les figures 1 et 2. Les magnitudes monochromatiques sont déduites des mesures au microphotomètre Lallemand ([3]), elles sont indiquées sur les figures 1 et 2 à une constante près.

([3]) *Revue d'optique*, 15, 1936, p. 109.

La durée du temps de pose, qui est toujours plus grande que celle d'une explosion, tend à estomper les variations de magnitude; néanmoins, les figures 1 et 2 montrent une corrélation entre les magnitudes mesurées en Hα et en bleu.

Ainsi il paraît établi que les raies d'émission de l'hydrogène jouent un rôle important dans les explosions de AE *Aquarii*.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur les relations entre la bande passante d'un circuit et la durée d'établissement d'un signal.* Note de M. **Paul Poincelot**, présentée par M. Louis de Broglie.

Au cours de sa dixième assemblée générale, tenue en 1952 à Sydney, l'Union Internationale de Radioélectricité Scientifique (U. R. S. I.) a recommandé, parmi les sujets dont l'étude devrait être approfondie : « Connaissance plus précise de la relation existant entre la largeur de bande d'un circuit et sa constante de temps (1) ». Je rappelle à ce propos, plusieurs Notes de MM. Maurice Cotte (2) et Serge Colombo (3). Il convient d'abord de préciser les deux notions envisagées. On peut assimiler la constante de temps d'un circuit au temps d'établissement d'un signal, défini par le comité consultatif international des radiocommunications (C. C. I. R., 5e réunion, Stockholm, 1948, avis émis par le comité, etc... , p. 11, Note I) : Temps d'établissement du signal : temps pendant lequel le courant télégraphique passe du 1/10 aux 9/10 (ou vice versa), de la valeur qu'il atteint en régime permanent. Quant à la bande passante, il est convenable de la définir, soit par l'écart entre les fréquences affaiblies de 3 décibels (par exemple), par rapport à la fréquence d'accord, soit par la bande dite énergétique, que l'on peut fixer ainsi :

$$\frac{\int_{f_1}^{f_2} e^{-2\alpha}\, df}{\int_0^{\infty} e^{-2\alpha}\, df} = 0{,}01$$

où $\alpha(f)$ est l'affaiblissement en fonction de la fréquence. La largeur de bande énergétique est alors $\Delta f_p = f_2 - f_1$.

Je vais montrer par des exemples simples qu'il ne saurait exister de relation univoque entre les deux quantités ci-dessus. Je considère d'abord le cas d'une chaîne de cellules passe-bas adaptées (4). Des calculs numériques faciles con-

---

(1) Blanc-Lapierre, *Onde électrique*, mars 1953, p. 187.

(2) *Comptes rendus*, **231**, 1950, p. 117.

(3) *Comptes rendus*, **237**, 1953, p. 427 et 455.

(4) P. Poincelot, *Les régimes transitoires dans les réseaux électriques*, Gauthier-Villars, 1953; *Comptes rendus*, **235**, 1952, p. 1492.

duisent aux relations suivantes entre la durée d'établissement θ, et les bandes passantes Δf (définie à 3 *db*) et Δf_p (bande énergétique) :

$$\text{pour 1 cellule } \theta = \frac{0,5}{\Delta f} = \frac{0,6}{\Delta f_p}$$

$$\text{pour 10 cellules } \theta = \frac{0,8}{\Delta f} = \frac{0,8}{\Delta f_p}.$$

Un autre exemple traité dans l'Ouvrage précité ([5]) consiste dans la comparaison, du point de vue des régimes transitoires, entre deux étages d'amplification, l'un à circuit antirésonnant, l'autre à transformateur à moyenne fréquence au couplage critique.

On trouve qu'à largeur de bande égale (à 3 *db*), la constante de temps du deuxième circuit est les 3/4 de celle du premier. En ce qui concerne la bande énergétique, l'écart est encore plus grand. Je conclus que la seule connaissance de la largeur de bande d'un circuit ne permet pas de fixer *a priori* sa constante de temps.

CALORIMÉTRIE. — *Sur la calorimétrie directe des isolants, et spécialement des liquides.* Note de M. **Pierre Vernotte**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Si la calorimétrie des corps même conducteurs est plus délicate qu'on ne pense, les difficultés s'aggravent avec les isolants dont la température risque d'être mal définie pendant la mesure. Il est donc très séduisant de déterminer leur chaleur spécifique indirectement au cours d'une expérience thermocinétique, et nous avons nous-même décrit ([1]), sous le nom de *méthode du signal*, une mesure simultanée de la chaleur spécifique voluminique $c\rho$ et de la conductibilité λ, le phénomène accessoire de mouvement de chaleur restant simple comme étant rigoureusement à une seule dimension, et les pertes étant nulles. Outre que la mesure n'est qu'indirecte, la précision est encore diminuée par le fait que la théorie suppose expressément une indépendance de $c\rho$ et de λ, relativement à la température, qui n'existe pas. Nous exposons par la présente Note les principes d'une méthode directe correcte (applicable même aux liquides), en indiquant ensuite brièvement comment satisfaire pratiquement à leurs exigences.

Schématisons le dispositif en un mur sans déperdition, d'épaisseur l, recevant sur une de ses faces, une densité de flux de chaleur constante. La première règle est de rendre très courte la constante de temps τ de l'uniformisation de la température. Au bout de quelques minutes les termes transitoires,

---

([5]) Ouvrage précédent, p. 72-78.

([1]) *Comptes rendus*, 204, 1937, p. 563; *Publ. Scient. Tech. Min. Air.*, n° 224, § 3, 51; *Mémorial de l'Art. Franç.*, 1953, 1er fascicule, p. 171.

très compliqués, seront donc évanouis, et nous n'aurons à faire la théorie que de termes « séculaires ». Pour ne pas alourdir, supposons que $c\rho$ soit seul variable (c'est, ici, la caractéristique physique essentielle, et le principe du calcul n'est pas changé). Prenons donc l'équation de la chaleur sous la forme

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = (A + BT)\frac{\partial T}{\partial t}, \qquad (1)$$

et cherchons une solution

$$T = f(x) + \varphi(x)t - \psi(x)t^2 + \ldots, \qquad (2)$$

φ se réduisant à une constante et les fonctions ψ et suivantes étant nulles, si B est nul. Donnons-nous les fonctions inconnues, dont l'allure est absolument neutre, sous forme de développements entiers :

$$\left.\begin{matrix} f \\ \varphi \\ \psi \end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix} a_0 \\ b_0 \\ c_0 \end{matrix}\right\} + \left\{\begin{matrix} a_1 \\ b_1 \\ c_1 \end{matrix}\right\} x + \left\{\begin{matrix} a_2 \\ b_2 \\ c_2 \end{matrix}\right\} x^2 + \ldots.$$

Nous considérons B comme infiniment petit par rapport à A. La température de la face chauffée, au moment (postérieur de quelques minutes au commencement réel de l'expérience) pris pour instant initial, donne a_0; b_0 est fini; c_0 et les autres b_i et c_i sont infiniment petits avec B. $(\partial T/\partial x)_0 = H$ est par hypothèse une donnée indépendante du temps. Donc $a_1 = H$, et b_1 et c_1 sont nuls. Il faudrait écrire enfin la nullité de $f'(l)$, $\varphi'(l)$, $\psi'(l)$, ..., puisqu'il n'y a pas de déperdition de chaleur. Dans ces conditions, la solution (2) se formule, si l'on ne dépasse pas les infiniments petits du premier ordre en B :

$$T = a_0 - Hx + \frac{H}{2l}x^2 + \frac{H}{lA}t$$
$$+ \frac{B}{A}\left[\frac{H}{2l}\left(a_0 + \frac{Hl}{3}\right)x^2 - \frac{H^2}{6Al}x^3 + \frac{H^2}{Al^2}x^4 + \frac{H}{lA}\left(a_0 - \frac{Hl}{3}\right)t - \frac{H^2}{2Al^2}t^2\right].$$

On voit que $\partial T/\partial t$ ne dépend pas de x. Il en résulte par l'équation (1) que le quotient de la chaleur fournie par seconde, par le taux de variation de la température en un point quelconque, donne la capacité calorique de la masse d'isolant, rapportée à la température moyenne instantanée T_ξ. Il suffit donc de mesurer la température de l'isolant à une certaine abscisse ξ (égale à 0,423 l, sans que ce réglage soit rigoureux). Si l'isolant est liquide, et c'est le problème que nous avons spécialement en vue, la convection que l'on rend faible et donc mieux définie en rendant horizontales les lignes de chaleur, ne peut qu'améliorer la connaissance de la température moyenne.

Le calorimètre a été réalisé par nous sous la forme d'un obus de cuivre massif étamé (dont la capacité calorique s'ajoute simplement à celle du liquide), comportant un fin fil chauffant de résistance connue, parcouru par un courant connu, disposé, selon notre technique, au fond d'une rainure hélicoïdale

faisant le tour de l'obus, et muni à son intérieur d'ailettes très massives venues de fonderie qui rendent faible l'épaisseur du liquide. Le métal étant isotherme, chaque couche de liquide constitue à peu près deux murs accolés dont l'épaisseur l est la moitié de celle de la couche. L'obus est porté par trois fines pattes isolantes, et coiffé, sans contact, par un vase de Dewar renversé : l'isolement est quasi parfait. Le chauffage est continu et la mesure de $c\rho$ se fait « au vol ». l ne valant que quelques millimètres, la constante de temps est très courte. On montre que la capacité calorique de l'enveloppe, si grande qu'elle soit, ne peut que la quadrupler, et l'on n'atteint encore ainsi que la minute, de sorte qu'il est très largement correct de négliger les termes transitoires qui apportent d'ordinaire d'immenses difficultés.

PHYSIQUE DES RAYONS X. — *Sur la répartition en profondeur de l'émission* X *d'une anticathode*. Note de MM. **Raymond Castaing** et **Jacques Descamps**, présentée par M. Maurice Roy.

On sait que l'émission X caractéristique d'une anticathode bombardée par des électrons de tension accélératrice donnée se limite aux couches immédiatement voisines de sa surface; on ne possède cependant aucune donnée expérimentale précise sur sa loi de répartition en profondeur. Nous décrivons ici une méthode de détermination de cette loi, et proposons une interprétation des résultats obtenus.

Considérons une anticathode plane de cuivre, de masse spécifique ρ, recevant normalement à sa surface un faisceau d'électrons de tension accélératrice V, et au sein de l'anticathode une tranche d'épaisseur dz, située à la profondeur z. Soit dI la participation de cette couche à l'intensité totale I émise par l'anticathode dans la raie $\mathrm{CuK}\alpha_1$. Nous mesurerons les épaisseurs en masses par unité de surface et écrirons $dI = \varphi_{Cu}(\rho z)d(\rho z)$.

La variation de φ_{Cu} avec ρz représente la loi de répartition en profondeur de l'émission $\mathrm{CuK}\alpha_1$ de l'anticathode; nous nous proposons de la déterminer expérimentalement. Nous mesurerons dI en prenant pour unité l'intensité qu'enregistrerait l'appareil de mesure dans la raie $\mathrm{CuK}\alpha_1$ si la couche dz était isolée et soumise à l'impact normal du même faisceau électronique. Il s'agit donc de séparer de l'émission totale de l'anticathode celle d'une couche déterminée : on peut y arriver par un artifice consistant à remplacer la couche dz de cuivre par une mince couche de zinc placée à des profondeurs variables dans l'anticathode. On procèdera ainsi : Un bloc de cuivre soigneusement poli est recouvert par vaporisation sous vide d'une couche de zinc de 0,03 mg/cm² d'épaisseur environ ; on recueille simultanément sur un mince film de collodion une couche de zinc identique qui pourra par la suite être considérée comme isolée. Puis, sur diverses régions de la surface du bloc (*fig*. 1) on dépose des couches de cuivre d'épaisseurs croissantes.

On mesure alors (au moyen d'un spectrographe à quartz courbé et

compteur) l'intensité émise dans la raie $\mathrm{Zn\,K}\alpha_1$ lorsque les diverses portions de la surface, qui correspondent à diverses valeurs de la profondeur z, sont amenées successivement sous l'impact d'une sonde électronique d'intensité et de tension accélératrice constantes (le faisceau est en fait incliné de 10° sur la normale à la surface, ce qui n'entraîne qu'une erreur négligeable); on prend comme unité l'intensité émise par la couche de zinc déposée sur collodion ; on obtient ainsi la courbe de variation de la fonction φ_{Cu}. La mince couche de zinc se comporte en effet très sensiblement, au point de vue de diffusion des électrons, comme une couche de cuivre de même masse superficielle; le seuil d'excitation K du zinc est un peu plus élevé que celui du cuivre, mais la diffé-

Fig. 1. Fig. 2. Fig. 3.

rence est très faible devant la tension accélératrice du faisceau incident et nous négligerons pour le moment cette cause d'erreur. Chaque mesure d'intensité doit être corrigée de l'absorption subie par le rayonnement $\mathrm{Zn\,K}\alpha_1$ dans la couche de cuivre superficielle; pour tenir compte de l'épaisseur finie de la couche de zinc, on décalera la courbe parallèlement à l'axe des z d'une quantité égale à la moitié de la masse superficielle de cette couche. La figure 2 représente la courbe obtenue (courbe A) pour une tension accélératrice de 29 kV, déterminée par diffraction électronique. L'observation de cette courbe suggère plusieurs remarques :

1° $\varphi_{\mathrm{Cu}}(0)$ est supérieur à 1 : la couche de zinc voit son émission renforcée du fait qu'elle est posée sur un bloc de cuivre. Cela tient principalement au fait que certains électrons viennent retraverser la couche en sens inverse après une diffusion en retour sur le bloc de cuivre sous-jacent.

2° La fonction φ_{Cu} croît au début : le fait de recouvrir une couche de zinc d'une mince couche de cuivre *renforce donc son émission* bien que le cuivre absorbe partiellement les électrons du faisceau. On ne saurait en chercher la cause dans une variation de la fonction d'ionisation avec l'énergie des électrons ;

cette fonction se trouve en effet, pour $V/V_K = 3$, au voisinage de son maximum [1] et le ralentissement des électrons est très faible [de l'ordre de 1 kV pour 0,2 mg/cm² de cuivre [2]]. Ce renforcement est par contre en excellent accord avec la théorie élémentaire développée antérieurement par l'un de nous [3] : les électrons à la sortie de la couche de cuivre ont des directions plus inclinées en moyenne sur la normale à la couche, d'où un parcours plus grand dans le zinc et un plus grand nombre d'ionisations. L'effet de cette diffusion progressive se fait sentir jusqu'à une profondeur correspondant à un régime de diffusion complète, à partir de laquelle l'angle d'incidence moyen des électrons devient constant.

3° Nous avons étudié l'absorption des électrons de 29 kV dans des couches de cuivre avec un dispositif analogue à celui de Terrill [4] (*fig.* 3), en élevant la polarisation négative du cylindre de Faraday jusqu'à une valeur (400 V environ) où elle n'a plus qu'une faible influence sur la forme de la courbe d'absorption, et où l'on peut supposer que tous les électrons secondaires sont repoussés. La courbe obtenue (*fig.* 2, courbe B) montre que $\varphi_{Cu}(\rho z)$, une fois atteint le régime de diffusion totale, décroît à peu près comme le nombre d'électrons du faisceau atteignant la couche. Nous vérifions ainsi [3] que la variation de l'émission X avec la profondeur est principalement gouvernée par la diffusion progressive et l'absorption des électrons dans l'anticathode, leur ralentissement ne jouant qu'un rôle tout à fait secondaire tant que le taux d'excitation V/V_K est au moins égal à 3.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Les moments d'inertie des noyaux légers.* Note (*) de M. **Félix Joachim Wiśniewski**, présentée par M. Louis de Broglie.

Dans deux Notes antérieures [1] nous avons montré que les niveaux énergétiques des noyaux légers de He, Li, Be, B, C, sont des niveaux de rotation et nous avons calculé leurs moments d'inertie J. Nous nous occupons dans cette Note de ces moments d'inertie. Dans ce but nous avons calculé les valeurs numériques de $J.10^{26}:m$, où m est la masse d'un nucléon. Les valeurs obtenues sont réunies dans le tableau I avec les valeurs de K correspondantes.

Dans le tableau II les valeurs numériques de $J.10^{26}:m$ sont groupées en quatre séries.

---

(1) A. H. Compton et S. K. Allison, *X-Rays in theory and experiment*, p. 79.
(2) E. J. Williams, *Proc. Roy. Soc. Lond.*, A **130**, 1931, p. 310.
(3) R. Castaing, *Thèse de Doctorat, Publication O. N. E. R. A.*, n° 55.
(4) *Phys. Rev.*, **24**, 1924, p. 616.

(*) Séance du 2 novembre 1953.
(1) *Comptes rendus*, **235**, 1952, p. 364; **236**, 1953, p. 1483.

TABLEAU I.

	He_5.	Li_5.	Li_7.	Be'_8	Be''_8.	Be_9.	Be_{10}.	B'_{10}.
K.......	0,4	0,4	0,24	0,245	0,34	0,125	0,168	0,1197
$J.10^{26}:m$.	51,2	51,2	84,8	83	60	164	121,7	170

	B''_{10}.	B_{11}.	C_{11}.	C'_{12}.	C''_{12}.	B_{12}.	C''_{13}.	N_{14}.
K.......	0,171	0,106	0,095	0,0718	0,1	0,08	0,133	0,192
$J.10^{26}:m$.	119	188	214	285	203	256	126	107

TABLEAU II.

Série I.

	He_5.	Li_5.
$J.10^{26}:m$..............	4.4.3,2	4.4,3,2

Série II.

	Li_7.	Be'_8.	Be_9.	B'_{10}.
$J.10^{26}:m$....	6. 6.2,35	5. 7.2,35	8. 8.2,55	8. 9.2,36
	B_{11}.	C_{11}.	B_{12}.	C'_{12}.
$J.10^{26}:m$....	8.10.2,35	9.10.2,37	10.11.2,33	11.11.2,35

Série III.

	Be''_8.	Be_{10}.	B''_{10}.	C''_{12}.
$J.10^{26}:m$....	5.7.1,71	8.9.1,69	8.9.1,69	11.11.1,677

Série IV.

	C''_{13}.	N_{14}.
$J.10^{26}:m$..............	9.12.1,170	7.13.1,177

Il est à remarquer que dans chaque série chaque valeur de $J.10^{26}:m$ se décompose en produit de trois facteurs dont l'un est un nombre commun à tous les noyaux de la même série et les deux autres sont des nombres entiers dont l'un est égal au nombre n de nucléons constitutifs du noyau moins un, c'est-à-dire $n-1$, et l'autre est inférieur ou au plus égal à $n-1$.

On déduit de ce tableau II que le moment d'inertie d'un noyau léger est donné par l'expression suivante :

$$J = A(n-1)\,rm.10^{-26}, \tag{1}$$

où $r \leqq n-1$ et où A prend les valeurs numériques : 3,2, 2,36, 1,69 et 1,173 selon la série à laquelle appartient le noyau.

Il est facile de prouver que les nombres 3,2, 2,36, 1,69 et 1,173 sont construits suivant une certaine loi car on a approximativement le rapport

$$3,2:2,36:1,69:1,173 = (14)^4:(13)^4:(12)^4:(11)^4.$$

De ce fait on peut poser

$$A \approx 8,1.10^{-5}k^4,$$

où k prend les valeurs numériques suivantes : 14, 13, 12, 11. En tenant compte de ce fait on peut donner à J la forme approchée suivante :

$$J \approx 1{,}3446 \cdot 10^{-54} (n-1) r k^4,$$

où

$$r \leq n-1 \quad \text{et} \quad k = 14,\ 13,\ 12,\ 11.$$

Tentative d'interprétation. — Essayons de chercher une interprétation de la formule (1). Considérons d'abord le cas $r = n - 1$ qui ne pose pas la question de savoir auquel des deux nombres r ou $n-1$, égaux dans ce cas, on doit donner la signification exigée par le modèle. Les moments d'inertie des noyaux autour de l'axe de rotation sont les mêmes que les moments d'inertie par rapport à l'axe de symétrie d'un anneau circulaire formé de $n-1$ nucléons. Le rayon de l'anneau est alors donné par l'expression

$$R = \sqrt{A}\sqrt{n-1} \cdot 10^{-13}, \tag{2}$$

où A est égal à l'une des valeurs numériques suivantes

$$3{,}2;\quad 2{,}36;\quad 1{,}69;\quad 1{,}173.$$

Le nucléon restant doit occuper le centre de l'anneau. Si l'on extrapole l'expression de R donnée par (2) au cas où $r \leq n-1$ on doit interpréter le nombre r comme nombre de nucléons qui constituent l'anneau. Le nombre $n - r$ de nucléons restants doit être disposé sur l'axe de symétrie de l'anneau circulaire plan. La distribution sur cet axe de symétrie doit être symétrique par rapport au plan de l'anneau.

Ce modèle annulaire aura les mêmes moments d'inertie que les noyaux légers.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Résonance nucléaire quadrupolaire de* $B(CH_3)_3$. Note (*) de M. **André Bassompierre**, présentée par M. Louis de Broglie.

Nous supposons [1] ici que le bore, possédant trois liaisons planes équivalentes $B-C$ (distance BC : $\rho = 1{,}56$ Å) est dans un état d'hybridation trigonale (sp^2). Cette hypothèse conduit à un gradient de champ électrique, au voisinage du noyau de bore, de symétrie cylindrique autour d'un axe perpendiculaire au plan des trois liaisons B — C. Le bore est aussi couplé aux hydrogènes par hyperconjugaison ; mais la contribution au gradient de ces derniers électrons peut être négligée en raison de leur éloignement du noyau. Cette observation est confirmée par le fait que les fréquences de résonance de $B(CH_3)_3$ et $B(C_2H_5)_3$ sont très voisines ($\Delta\nu/\nu = 0{,}02$) malgré des hyperconjugaisons

(*) Séance du 9 novembre 1953.

(1) H. A. Levy et L. O. Brockway, *J. A. C. S.*, 59, 1937, p. 2085.

différentes. Le gradient total q est ainsi égal à $(3/2)(\partial^2 V/\partial z^2)_B$, où V est le potentiel créé par les deux électrons d'une liaison B — C, Oz étant dirigé suivant l'axe BC.

Nous décrirons la liaison par une fonction d'onde de Heitler-London contenant un terme ionique :

$$\psi = B_1 C_2 + B_2 C_1 + (0,315)\, C_1 C_2,$$

B et C sont les hybrides trigonales et tétrahédrales du bore et du carbone donnant le maximum d'empiétement, soit

$$B = (0,391)\, r\, e^{-(1,322)r} - (0,629)\, e^{-(4,20)r} + (0,727)\, r \cos\theta\, e^{-(1,20)r}$$
$$C = (0,600)\, r\, e^{-(1,652)r} - (0,785)\, e^{-(5,13)r} + (1,486)\, r \cos\theta\, e^{-(1,56)r}$$

(les axes Oz partant de B et C sont pris de sens opposés).

Le choix de ces orbites conduit à un empiétement $\langle B | c \rangle$ particulièrement élevé : 0,70; d'où $\langle \psi | \psi \rangle = 3,96$.

A partir des fonctions d'onde précédentes, on obtient

$$\frac{\partial^2 v}{\partial z^2} \# (0,40)\, e \left\langle B \left| \frac{3\cos^2\theta - 1}{r^3} \right| B \right\rangle + (0,82)\, e \left\langle B \left| \frac{3\cos^2\theta - 1}{r^3} \right| c \right\rangle.$$

Nous conserverons pour le premier terme la valeur que nous avons calculée dans une Note précédente ([2])

$$\left\langle B \left| \frac{3\cos^2\theta - 1}{r^3} \right| B \right\rangle = 0,293 \text{ (unités atomiques).}$$

Pour évaluer le terme d'interférence $\langle B | (3\cos^2\theta - 1)/r^3 | c \rangle$ nous développons c en série d'harmoniques sphériques, autour du noyau de B, utilisant les développements donnés par Coulson ([3]), tels que

$$e^{-\beta r_b} = \sum \frac{2n+1}{(r_a \rho)^{\frac{1}{2}}}\, \rho_n(\cos\theta_b) \left[\rho\, I_{n+\frac{1}{2}}(\beta r_a)\, K_{n-\frac{1}{2}}(\beta\rho) - r_a\, I_{n+\frac{3}{2}}(\beta r_a)\, K_{n+\frac{1}{2}}(\beta\rho) \right],$$

où I_m et K_m sont les fonctions de Bessel de première et deuxième espèce d'argument imaginaire. Nous avons ainsi obtenu, par intégration mécanique, la partie principale du terme d'interférence

$$\frac{1}{2} \left\langle (2s)_B \left| \frac{3\cos^2\theta - 1}{r^3} \right| (2p)_c \right\rangle = 0,164.$$

On remarque que, dans le cas d'hybridation (s, p), les termes d'interférence peuvent avoir une contribution équivalente aux termes atomiques créés par des électrons p. Ceci a pour conséquence que les fluctuations du gradient dues aux oscillations longitudinales seront plus larges dans le cas d'hybridation (s, p).

([2]) A. BASSOMPIERRE, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 39.

([3]) *Proc. Camb. Phil. Soc.*, 33, 1937, p. 104.

Combinant les résultats précédents, on obtient le gradient q du champ électrique total auquel est soumis le noyau de bore

$$q = 1,23.10^{15} \text{ u.e.s.}$$

Le spin de B_{11} étant 3/2 et son moment quadrupolaire (0,03). 10^{-24} cm², la seule fréquence de résonance nucléaire devrait être :

$$\nu = \frac{1}{2} \frac{eqQ}{h} = 1,35 \text{ MHz}.$$

La fréquence observée [4] par H. G. Dehmelt est 2,43 MHz. La valeur du moment quadrupolaire calculée par Gordy [5] nous semble donc trop petite. Cette valeur avait été obtenue par l'étude de BH_3CO. Le désaccord semble provenir du fait que Gordy a négligé les empiètements d'orbites. Nous proposons ainsi pour le moment quadrupolaire de B_{11} :

$$Q = 0,05.10^{-24} \text{ cm}^2.$$

(4) W. Gordy, *Microwave spectroscopy*, 1953, John Wiley.
(5) W. Gordy, H. Ring et A. B. Burg, *Phys. Rev.*, **78**, p. 512.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Recherche d'une radioactivité β inverse*. Note (*) de MM. **Tovy Grjebine** et **Henri Laurent**, présentée par M. Frédéric Joliot.

A différentes reprises il a été suggéré que les corpuscules émis au cours du phénomène de radioactivité β pouvaient ne pas être, comme on l'admet généralement, des électrons mais plutôt des corpuscules d'une autre nature, instables, et donnant très rapidement naissance à des électrons. On peut se demander si un tel processus ne peut pas se produire pour une faible fraction des phénomènes de radioactivité β, ce qui rendrait compte de résultats anciens [1].

Si une telle particule existait elle aurait certainement des propriétés très différentes de celles de l'électron et notamment on peut espérer qu'elle aurait une interaction nucléaire plus élevée et par conséquent une section efficace de capture par un noyau assez grande pour qu'on puisse espérer

(*) Séance du 19 octobre 1953.
(1) J. Danysz, *Comptes rendus*, **153**, 1911, p. 1066; J. Danysz, *Le Radium*, **9**, 1912, p. 1; J. Danysz et J. Gotz, *Le Radium*, **9**, 1912, p. 4; E. Rutherford, *Phil. Mag.*, **24**, 1912, p, 453; J. Danysz, *Thèse*, Paris, 1913, p. 63; E. Rutherford et H. Robinson, *Phil. Mag.*, **26**, 1913, p. 717; Chadwick, *Verhlandl. Deutsch. Phys. Gesellsch.*, n° **8**, 1914, p. 383; D. K. Yovanovitch et J. d'Espine, *Comptes rendus*, **178**, 1924, p. 1811; I. Curie et J. d'Espine, *Comptes rendus*, **181**, 1925, p. 31; Black, *Nature*, 1925, p. 34; Black, *Proc. Roy. Soc.*, **106** A, p. 166; D. K. Yovanovitch et J. d'Espine, *J. Phys. Rad.*, **8**, 1927, p. 276.

mettre en évidence ce phénomène. Nous avons entrepris une expérience dans cette intention.

L'objet en était de chercher à mettre en évidence la capture par les noyaux de l'argent 109 d'une partie du rayonnement de radioactivité β de l'iode 128. Cette capture conduirait à la formation de palladium 109 radioactif de période 13 h.

Les raisons qui ont conduit au choix de ces noyaux particuliers sont les suivantes : il est possible d'obtenir l'iode radioactif sous forme concentrée grâce à l'effet Szillard sur un composé organique et de le fixer chimiquement sur des atomes d'argent, ce qui permet d'avoir une distance très faible entre le point d'émission du rayonnement β et le noyau appelé à, éventuellement, le capturer. De plus, la période relativement longue du palladium attendu par rapport à la période de l'iode, beaucoup plus courte (25 mm) réduit à néant les possibilités de perturbations dues à l'iode. Les conditions énergétiques nécessaires à la production du phénomène sont satisfaites.

Le mode opératoire a été le suivant :

Une circulation continue en circuit fermé d'iodure d'éthyle amène ce liquide à passer successivement à l'intérieur de la pile de Châtillon (fonctionnant à 5 kW) puis à traverser un filtre formé de 10 g de poudre d'argent placé à l'extérieur de la pile sous les protections nécessaires. Le volume soumis à l'irradiation est d'environ 500 cm^3. La vitesse de circulation est telle que le fluide accomplit son circuit en une dizaine de minutes.

Il s'établit un équilibre de régime par compensation entre la décroissance de l'iode radioactif fixé sur l'argent et l'apport d'iode fraîchement irradié par l'iodure d'éthyle qui maintient sur l'argent une activité constante d'environ 1 C. Cette activité a été maintenue pendant une durée de 12 h.

A la fin de l'activation, après avoir laissé l'iode décroître, on a procédé à une séparation chimique du palladium et recherché s'il était possible d'identifier l'activité caractéristique du palladium 109 dans cette fraction.

Différentes précautions ont été prises : circuit de l'iodure d'éthyle entièrement en verre, pompage sans contact par trompe d'air en circuit fermé, distillation très soignée de l'iodure d'éthyle.

De plus, deux expériences de contrôle ont permis de vérifier :

1° que l'argent ne pouvait pas être irradié directement au cours de l'expérience par le rayonnement de fuite de la pile qui aurait pu donner naissance au palladium 109 par action des neutrons rapides;

2° que des particules d'argent ne pouvaient pas être entraînées dans la pile par le courant d'iodure d'éthyle.

Il ne semble pas possible d'attribuer avec certitude une activité au palladium 109 parmi celles observées dans la fraction séparée chimi-

quement en dépit d'analogies de période, de courbe d'absorption et du spectre observé au cristal d'anthracène; la précision étant extrêmement limitée en raison des faibles taux de comptage observés.

Il est toutefois possible de fixer une limite supérieure au phénomène en disant que 1 C d'iode 128 agissant à saturation sur l'argent ne donne pas lieu à la production de plus de 8 noyaux de palladium 109 par seconde. L'expérience reprise avec une pile plus puissante et à plus grande réserve de réactivité devrait permettre de mieux préciser cette limite supérieure.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Trajectoires au minimum d'ionisation inscrites dans une émulsion à grain fin préparée au laboratoire.* Note de M. **Pierre Demers**, présentée par M. Jean Cabannes.

On décrit la préparation et le développement d'une émulsion à grain fin qui a montré les traces d'ionisation voisine du minimum.

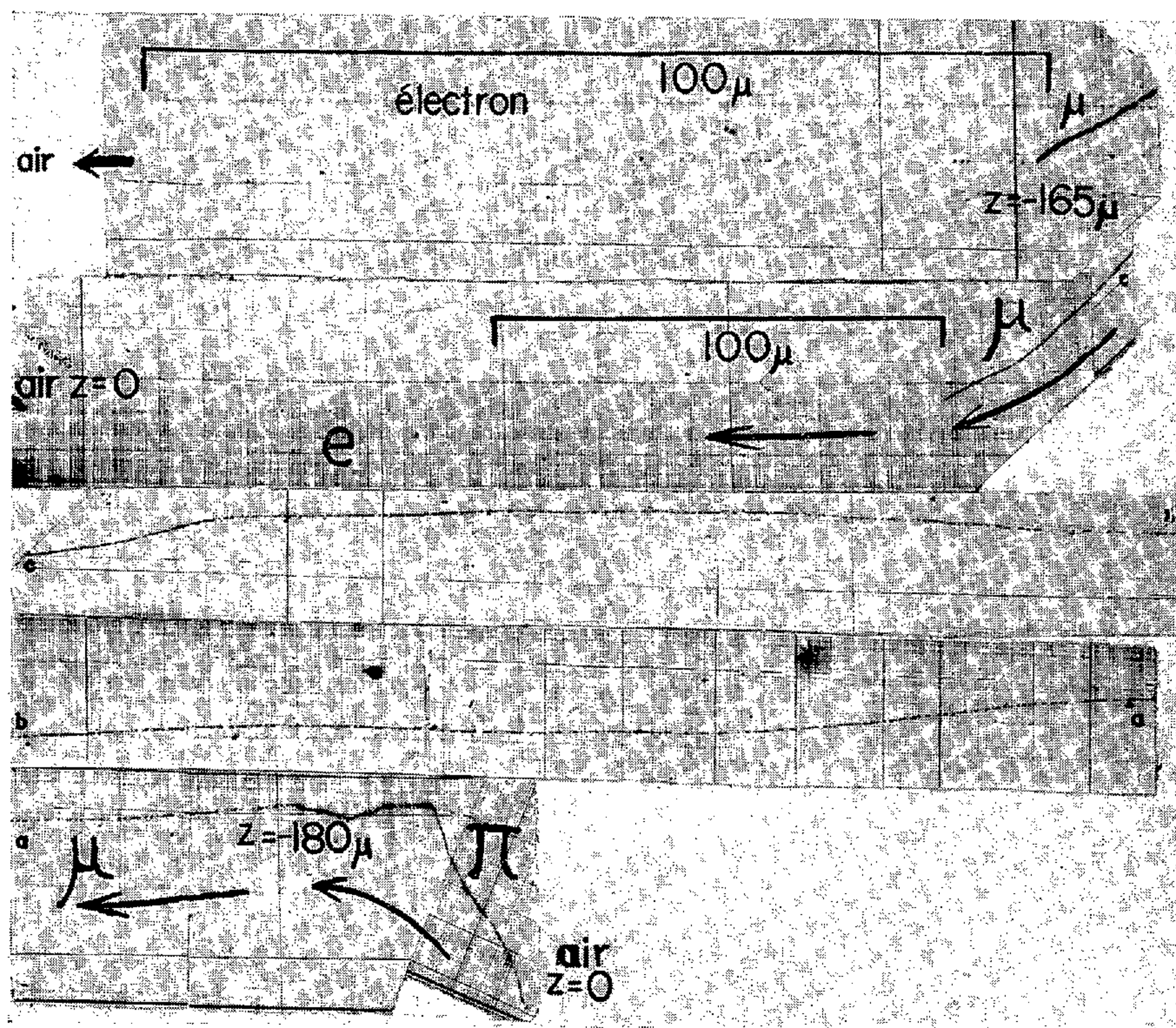
Des expériences faites en 1945, dont la publication a été retardée par la censure (1), (2), (3), ont conduit à la fabrication des émulsions spéciales Ilford. Voir aussi Jenny (4). Ces expériences avaient donné des émulsions concentrées sensibles occasionnellement aux traces d'électrons atteignant 180 μ.

Les améliorations successives (5), (6), (7) ont permis de préparer jusqu'ici plusieurs kilogrammes de feuilles d'émulsion sans support de qualité uniforme à grain fin, superposées pendant l'irradiation pour réaliser des masses continues épaisses de 1 à 2 cm, d'après les procédés employés depuis 1949 (8), (9), (10).

Les nouveaux résultats découlent d'une fabrication légèrement modifiée et de l'emploi d'un révélateur nouveau. La fabrication suit la formule à deux jets (7) avec les modifications suivantes. Dans la solution C (150 g gélatine 2191 American Agricultural Chemical Co + 1000 g eau + 600 cm^3 alcool) agitée à 40-50° C, on verse 1 cm^3 de la solution B (420 g/l) puis ensemble à des vitesses constantes, 1274 cm^3 de la solution A (600 g $AgNO_3$/l)

(1) P. Demers, deux rapports au *C. Nat. Rech.* Canada, 1945.
(2) *Phys. Rev.*, 70, 1946, p. 86.
(3) *Canad. J. Res.*, A 25, 1947, p. 223-251.
(4) *Bristol Phot. Conf.*, 1950, p. 259-264.
(5) *Science*, 110, 1949, p. 380.
(6) *Comptes rendus*, 231, 1950, p. 616.
(7) *Coll. Phot.*, Paris, 1951-1953, p. 303-304.
(8) *Annales Acfas*, 1949; 16, 1950, p. 74-76.
(9) *Phys. Rev.*, 78, 1950, p. 320.
(10) *Canad. J. Res.*, A 28, 1950, p. 628-655.

et 1300 cm^3 B. On maintient les becs verseurs immergés pendant la précipitation. L'émulsion refondue après lavage est divisée en moitiés. Chacune est additionnée de 13,5 g triéthanolamine, 6 g thymol et 130 g alcool, et versée dans une cuvette à fond horizontal de 78 sur 53 cm. On recueille en tout environ 700 g de feuilles 10 × 5 cm × 320 μ, sur un poids total de 985 g d'émulsion sèche.)



La formule suivante donne un meilleur rapport de la sensiblité au voile, que le révélateur Eastman D8 : Chlorohydroquinone 45 g, Na_2SO_3 30 g, KOH 32,5 g, KBr 8 g/l. Dans cette solution diluée avec 6 fois son poids d'eau, à 0° C, les feuilles sont suspendues et séjournent 7 h 30 mn. On traite par un bain d'arrêt et un fixateur durcissant. Les feuilles sont peu déformées et montrent très peu de voile granulaire.

L'irradiation en ballon ([11]) a duré 8 h 50 mn au-dessus du sol, 7 h au-dessus de 0,13 atm, 6 h au-dessus de 0,038 atm, 5 h au-dessus de 0,033 atm, et a atteint 0,019 atm (27,4 km). Un baromètre radioactif ([12]) a donné la courbe d'ascension.

([11]) *Canad. J. Phys*, 30, 1952, p. 235-252.

([12]) *Ann. Acfas*, 1953, sous presse.

Des phénomènes caractéristiques du minimum d'ionisation ont été observés : 17 étoiles sur 50 montrent au moins une, et en moyenne deux traces très faibles, comptant 13 à 20 grains par 100 μ. Cette abondance et leur association occasionnelle en gerbes parfois opposées à une trace très faible suggèrent fortement qu'elles sont au voisinage du minimum d'ionisation et que la sensiblité à celui-ci a été atteinte. Une indication définitive est illustrée dans la figure, obtenue par photographie continue ([10]). C'est un phénomène $\pi\mu e$ où l'électron est clairement visible malgré une pente dépassant 45°. Les cotes indiquées sont celles au moment de l'observation.

Cette sensibilité est atteinte avec un diamètre voisin de 0,08 μ pour le grain AgBr, qui est par suite trois fois plus petit en diamètre et 27 fois en volume, que le grain de G_5, voir Pickup ([13]). Certains grains sont donc sensibles à une dépense moyenne de 70 à 80 eV.

La finesse du grain développé jointe à la sensibilité réalisée permet désormais l'étude dans une même émulsion des gerbes d'électrons énergiques, des mésons rapides ou lents, des reculs très courts et des petites étoiles σ. Les branches nucléoniques même courtes y sont identifiables. On peut opérer des mesures d'angle, de diffusion angulaire, de densité granulaire (jusqu'à près de 300 grains par 100 μ), de densité optique, de largeur, et de densité des rayons δ, avec une précision accrue sur une proportion plus grande des traces.

RADIOACTIVITÉ. — *Méthode de mesure d'activité des émetteurs α par ciné-nucléographie*. Note de Mme **Odette Rœhrich-Goussu**, présentée par M. Frédéric Joliot.

Pour mettre en œuvre la méthode indiquée récemment par M. Laporte ([1]) de mesure des activités α d'une source radioactive, j'ai utilisé, pour la mesure de l'activité d'une source de Po, le ciné-nucléographe réalisé par M. Frilley ([2]).

Dans cette méthode, utilisant des plaques nucléaires, il s'agit de compter les traces des rayons α qui se présentent dans un certain nombre de champs de microscope. La portion de la trajectoire décrite par la source au cours de son déplacement par rapport à la plaque, comprise dans un champ de microscope (diamètre 165 μ) peut être confondue avec sa tangente et celle-ci, en raison du mode de déplacement de la plaque sous l'objectif, conserve la même direction pour tous les champs observés.

La vitesse linéaire de la source étant connue, on en déduit le temps mis par

---

([13]) *Canad. J. Phys.*, **31**, 1953, p. 898-900.

([1]) *Comptes rendus*, **237**, 1953, p. 889.

([2]) *Comptes rendus*, **237**, 1953 (à paraître).

un point de la source pour traverser le champ. Avec ces deux données : temps correspondant à la traversée d'un champ et nombre de traces rencontrées dans N champs on calcule facilement l'activité.

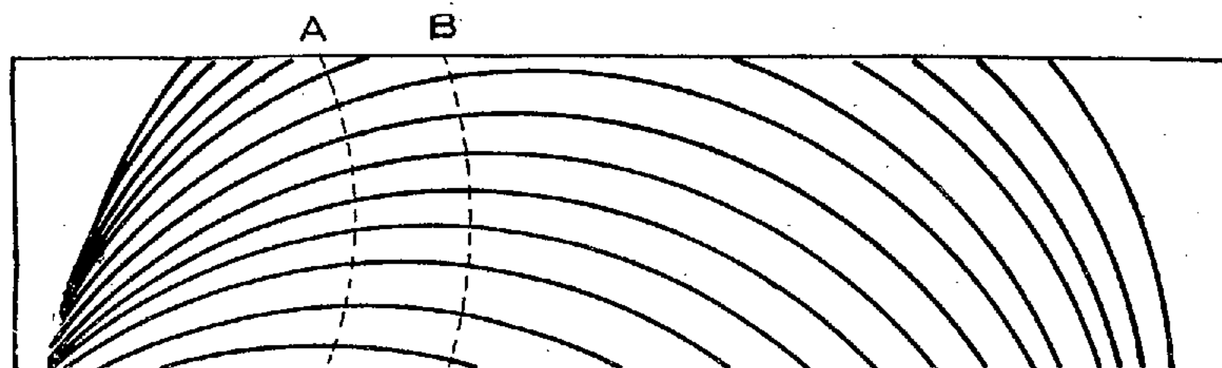


Schéma des projections sur la plaque des trajectoires d'une source supposée ponctuelle.
AB : région explorée.

La mesure a été faite (*fig.* 1) dans une région de la plaque où l'espacement des trajectoires est précisément égal à la dimension de la source perpendiculairement à la vitesse de telle sorte que la densité moyenne des traces sur la plaque peut être considérée comme constante. Dans ces conditions, l'activité est donnée par

$$(1) \qquad a = \frac{1}{3,72.10^4} \mathrm{L} v \sigma \quad (\mu\mathrm{C}),$$

L, dimension de la source perpendiculairement à la vitesse;
v, vitesse linéaire de la source;
$\sigma = n/\mathrm{N}s =$ densité moyenne de traces;
n, nombre total de traces comptées dans N champs;
s, surface d'un champ.

On peut aussi dénombrer les traces que l'on rencontre en parcourant la plaque d'un bord à l'autre perpendiculairement à p trajectoires, soit n ce nombre et d le diamètre du champ, l'activité en micro-curies est donnée par

$$(2) \qquad a = \frac{1}{3,72.10^4} \frac{n}{p} \frac{v}{d}.$$

Résultat des mesures. — 1° Par utilisation de la formule (1) : $a = 189\,\mu\mathrm{c}$ (les mesures ont porté sur 2918 traces ce qui laisse prévoir une erreur statistique inférieure à 2 %).

2° Par utilisation de la formule (2) : $a = 198\,\mu\mathrm{c}$ (les mesures ont porté sur 7500 traces, soit une erreur statistique de l'ordre de 1 %).

La divergence de ces résultats peut provenir soit d'un défaut de comptage des traces, soit d'une incertitude (de l'ordre de 5 %) sur le nombre exact de passages de la source sous la plaque dans la région considérée, ou, ce qui revient au même, de l'inégalité entre l'écartement choisi des trajectoires et la dimension de la source perpendiculairement à sa vitesse.

M. Conte a préparé la source de Po et mesuré son activité par la méthode

classique de la chambre d'ionisation. La mesure par cette méthode a donné 200 μC, avec une précision qui, dans ce domaine de mesures, est d'environ 10 %, donc en accord avec les résultats donnés ci-dessus.

L'expérience a été faite en faisant tourner le disque à une vitesse de 12,5 t/s, le nombre maximum de traces par champ était d'environ 15 ce qui est commode pour un dénombrement aisé. En agissant sur la vitesse de rotation et en admettant un nombre maximum plus ou moins grand de traces par champ, la méthode semble pouvoir permettre la mesure absolue de l'activité des émetteurs α dans un large domaine.

RADIOACTIVITÉ. — *Sur la radioactivité de l'atmosphère d'origine atomique.* Note de M. **Hubert Garrigue**, présentée par M. Jean Cabannes.

On détecte à nouveau de la neige radioactive.

On a poursuivi la prospection au sol (Puy-de-Dôme, 1 450 m) et en vol (2 000 à 5 000 m) ([1]), de la radioactivité de l'air. Les intensités sont toujours évaluées en « équivalents de curie de radon par centimètre-cube de volume exploré ». On conserve également, pour les diverses particules détectées, leur groupement dans les classes A (période de début de 20 à 30 h). A′ (période de quelques heures,) A″ (période très longue). Cette manière de procéder est simple et elle paraît utile. Il y a en effet, dans la dissémination et la conservation des particules radioactives dans la stratosphère, les moyennes et les basses couches de l'atmosphère, un effet de sélection dans lequel interviennent la durée, mais aussi, les conditions météorologiques. L'étude de l'évolution et de la répartition de ces particules présente donc, en outre, un intérêt géophysique.

Les derniers résultats sont les suivants :

Vol du 10 octobre 1953, traces A.

Vols des 17 et 24 octobre, pas d'anomalie, ou traces à la limite de sensibilité des appareils.

Prélèvement de 7 k de neige fraîche, 29 octobre, Puy-de-Dôme.

Résidu poussiéreux, gras (goudrons) ([2]), radioactivité à longue période non déterminée, de l'ordre d'intensité de $0{,}03 . 10^{-18}$ curie/cm^3.

Vol du 30 octobre : traces A″.

Prélèvement de 7 k de neige fraîche, 3 novembre, Puy-de-Dôme.

Résidu gras moins abondant ([2]), radioactivité A″ : $0{,}1 . 10^{-18}$ curie/cm^3.

([1]) A bord de l'Avion-Laboratoire du S.A.L.S.

([2]) *Voir* à ce sujet : Recherches de radioactivité au Sommet du Puy-de-Dôme, *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 1447.

Dans chaque essai, on recherche s'il n'y a pas d'autres particules dont les périodes se grouperaient au voisinage de celles des corps naturels (Radium B, Radium C, Actinium B, Thorium B). Rien n'a pu être nettement identifié, peut-être en raison de l'abondance naturelle de ces corps.

Le rayonnement du résidu de neige du 3 novembre 1953 est du type bêta. On n'a pu déceler un rayonnement gamma. L'ionisation en vase clos, provoquée par ce résidu, mesurée dans les mêmes conditions qu'au cours de l'essai du 20 novembre 1951 ([2]), avait pour valeur, au début, 20 % de celle due à la radiation globale pénétrante terrestre et cosmique. Rappelons que l'ionisation due au résidu des 7 kg de neige fraîche recueillis le 20 novembre 1951, représentait, au début, 43 % de cette valeur ([2]).

Si cette nouvelle invasion radioactive se rapporte aux essais « atomiques » les plus récents, on peut déduire une indication sur la vitesse de dissémination du nuage atomique à l'échelle terrestre, dont une première détermination a été obtenue au moment des expériences de Bikini ([3]).

Sinon, elle se rapporte à des essais anciens, les particules détectées sont alors en provenance de la « réserve » stratosphérique.

RADIOACTIVITÉ. — *Évolution de la teneur en radioéléments artificiels de l'atmosphère de la région parisienne.* Note de MM. **Marcel Abribat** et **Jacques Pouradier**, présentée par M. Louis Leprince-Ringuet.

Dans deux Notes précédentes ([1]), ([2]) nous avons montré que des radioéléments artificiels provenant de bombes atomiques ayant explosé sur le territoire du Nevada (États-Unis) avaient atteint la région parisienne. En raison de l'importance considérable que la contamination de l'atmosphère par des substances radioactives présente pour l'industrie photographique, nous avons dosé quotidiennement la radioactivité de l'air.

Les prélèvements ont été effectués selon les techniques déjà utilisées. Les résultats sont représentés par les deux histogrammes ci-après où les dates des prélèvements figurent en abscisses.

L'histogramme de la figure 1 concerne la radioactivité β des poussières recueillies en filtrant chaque jour un même volume d'air et en calcinant ultérieurement le filtre. Deux périodes de forte activité sont nettement discernables, la première (24 mars-25 juin) correspond à la série d'explo-

---

([3]) *Voir* à ce sujet : Sur la radioactivité de l'atmosphère, *Comptes rendus*, 228, 1949, p. 1583.

([1]) M. Abribat, R. Pinoir, J. Pouradier et A. M. Venet, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 1161.

([2]) M. Abribat, J. Pouradier et A. M. Venet, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 157.

sions expérimentales du Nevada et la seconde (30 août-17 septembre) suit les essais atomiques russes. Il est à noter que l'allure de la décroissance de la radioactivité β de l'atmosphère après un maximum d'activité n'est pas

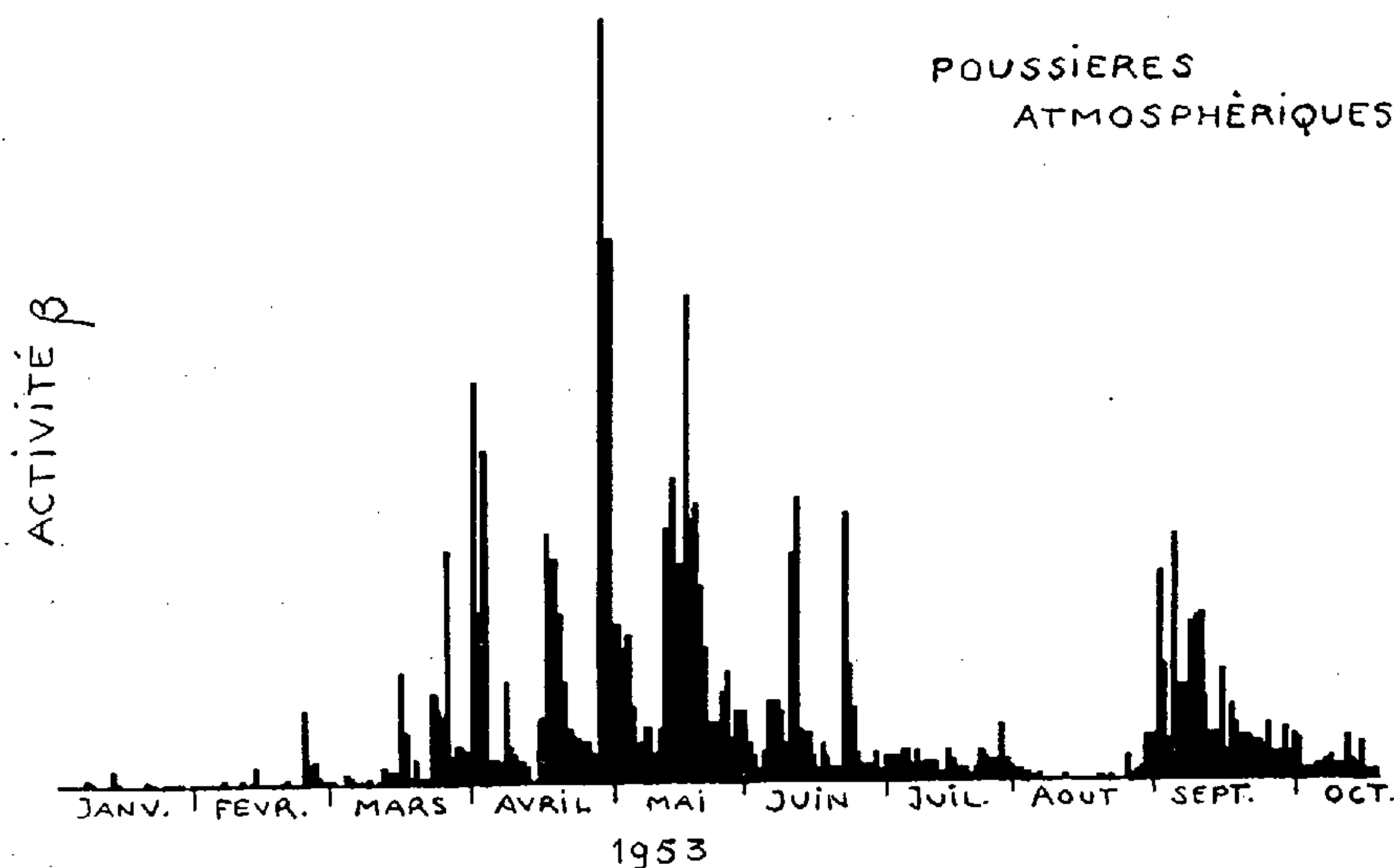


Fig. 1.

la même dans les deux périodes. Cette non-similitude est probablement due à des variations dans le régime des vents ou à des différences d'altitude de cheminement des poussières radioactives.

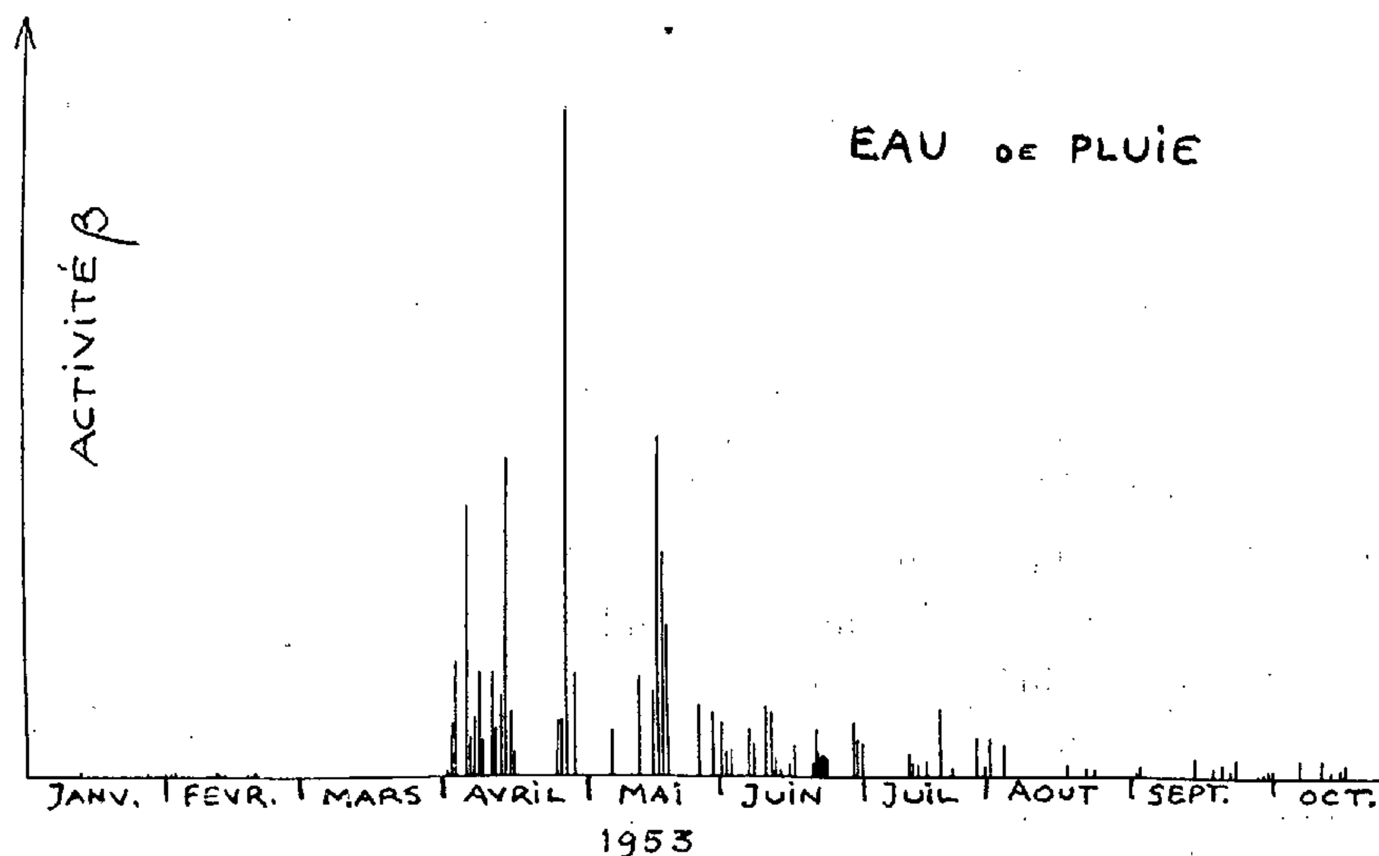


Fig. 2.

Sur la figure 2 sont reportés les résultats correspondant aux eaux de pluie, chaque trait ayant une hauteur proportionnelle à l'activité β des radioéléments contenus dans 1 l d'eau. On retrouve sur cet histogramme

la période de forte activité du printemps mais les explosions du mois d'août ne peuvent être décelées en raison de l'absence de précipitations abondantes au début de septembre (³).

La radioactivité de l'eau de ville a également été contrôlée quotidiennement. Les mesures ont montré que l'activité β de cette eau est considérablement plus faible que celle de l'eau de pluie (environ 10^5 fois plus faible), et il a été impossible de trouver une relation, même approchée, entre la radioactivité des eaux de pluie recueillies à Vincennes et la radioactivité de l'eau de ville. Ceci s'explique par la grande superficie du bassin qui alimente en eau la région parisienne. La décroissance de l'activité des principaux échantillons recueillis a été suivie, et les résultats seront publiés dans une prochaine publication.

ÉLECTROCHIMIE. — *Étude expérimentale de l'empoisonnement de l'électrode de platine platiné.* Note (*) de M. **Maurice Bonnemay**, présentée par M. Pierre Jolibois.

On étudie l'évolution de la courbe de surtension de l'hydrogène relative à des électrodes de platine platiné empoisonnées à l'aide de quantités variables de plomb ou de zinc. Comparaison des résultats.

Dans un travail précédent, on a étudié l'évolution de la courbe de surtension d'hydrogène d'électrodes de platine platiné empoisonnées par des quantités variables de chlore déposé électrolytiquement.

La présente Note a pour but d'exposer les résultats relatifs à des expériences semblables réalisées en empoisonnant les électrodes de platine platiné par des micro dépôts de plomb et de zinc.

Les expériences sont conduites de la manière suivante :

a. après platinage d'une plaque de platine de 1 sur 2 cm dans des conditions classiques, l'électrode obtenue est placée à la cathode dans une solution de nitrate de plomb ou de sulfate de zinc dont l'anode est constituée par une plaque de platine poli. On empoisonne l'électrode dans des conditions de durée, d'intensité, de potentiel cathodique (repéré par rapport à un élément au calomel) déterminées; l'électrode étant ensuite rincée, elle est utilisée comme cathode, sous courant d'hydrogène (pression 1 atm)

(³) L'eau de pluie recueillie le 2 septembre ne contenait que très peu de radioéléments alors que les mesures effectuées sur l'air révélaient une contamination assez forte. Cette anomalie apparente doit provenir du fait que nous n'avons pu recueillir de l'eau qu'à la fin de l'averse et que les poussières avaient été entraînées au sol par le début de la pluie.

(*) Séance du 9 novembre 1953.

dans un solution normale d'acide chlorhydrique, l'anode étant de platine poli. On trace alors la courbe de surtension de la cathode en repérant son potentiel par rapport à un élément de référence classique. La température est contrôlée à 1/10e de degré près, les mesures de potentiel sont effectuées à $\pm$ 1 mV près, les intensités avec une erreur relative d'environ 10^{-3}. On a précédemment étudié l'action de la solution d'HCl sur l'électrode en absence de courant, l'acide chlorhydrique, en dissolvant le métal déposé pourrait en effet fausser les résultats. En fait on a constaté que cette dissolution existe bien mais que, dans les conditions expérimentales, elle est trop lente pour gêner les mesures.

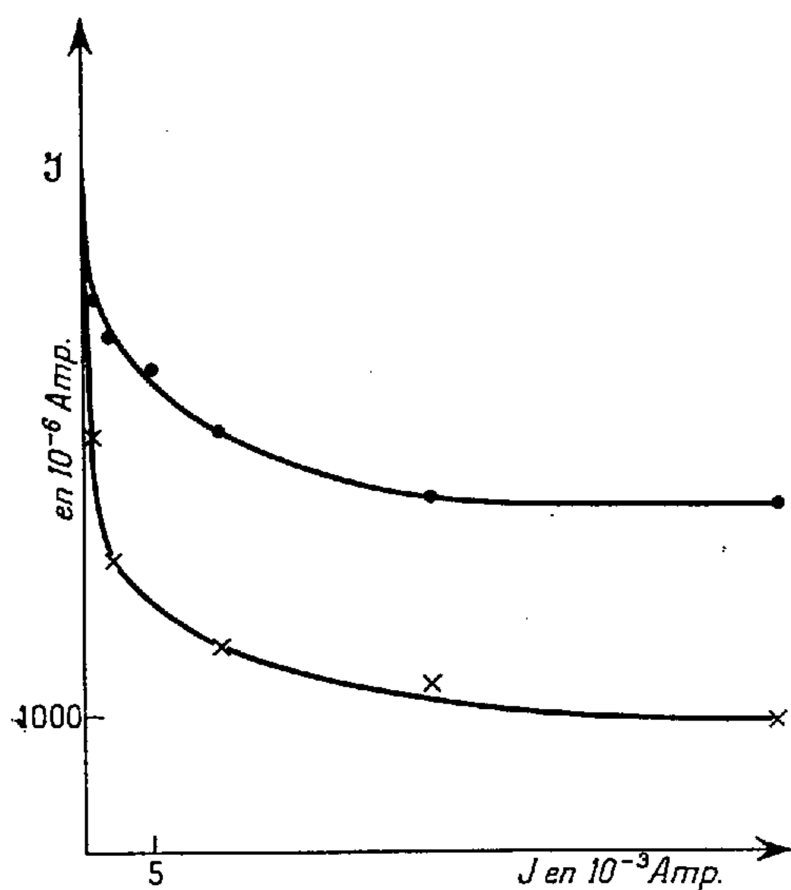


Fig. 1.

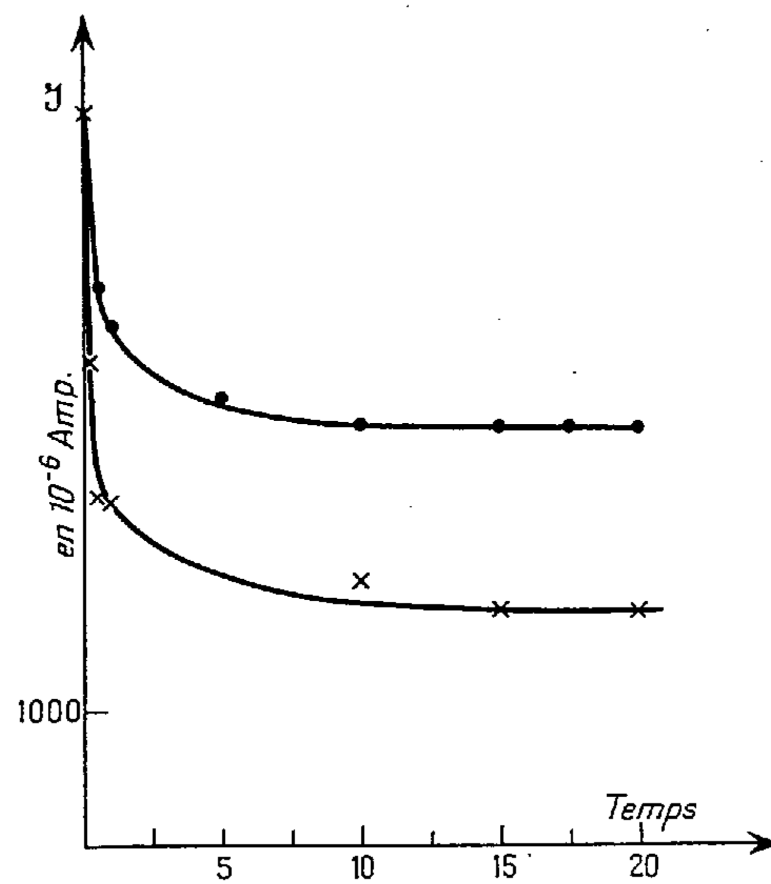


Fig. 2.

Fig. 1. — Empoisonnement par le zinc (•), par le plomb (×). Durée : 1 mn; J : variable; I : observée. pour une surtension de 0,020 V.

Fig. 2. — Empoisonnement par le zinc (•), par le plomb (×). $J = 10^{-3}$ A pour Zn; $0,5 10^{-3}$ A pour Pb I : observée pour une surtension de 0,020 V. Durée d'empoisonnement variable.

Les expériences ont été faites dans les cas suivants :

— différentes durées d'empoisonnement à intensité constante;

— différentes intensités d'empoisonnement à durée constante;

— différentes températures d'empoisonnement.

Les résultats peuvent se résumer comme suit :

L'effet de température est nul dans tous les cas.

La courbe de surtension d'une électrode empoisonnée se trouve déplacée vers les fortes surtensions par rapport à celle qui correspond à une électrode non empoisonnée de telle sorte que, pour une même intensité, la surtension est plus grande pour l'électrode empoisonnée que pour l'électrode normale. La figure 1 rend compte de la variation de ce déplacement en fonction de la

durée d'empoisonnement et la figure 2 de cette même variation en fonction de l'intensité d'empoisonnement.

Pour une même durée d'empoisonnement le déplacement dépend de la surtension à laquelle il est observé suivant une loi sensiblement exponentielle à exposant positif.

La considération de ces courbes montre qu'il y a une saturation, le déplacement de la courbe de surtension cessant de croître au delà d'une certaine quantité de poison fixée, ce déplacement dépend donc de la quantité d'électricité utilisée au cours d'empoisonnement, mais aussi de la manière dont s'est effectuée la fixation du poison et en particulier du potentiel de l'électrode au cours de l'opération d'empoisonnement. Pour obtenir un même déplacement des courbes de surtension, il faut que, au cours de l'empoisonnement, on ait consommé la même quantité d'électricité pour un même potentiel d'électrode.

Qualitativement on constate un parallélisme étroit entre les résultats relatifs au zinc, au plomb et au chlore. Quantitativement la comparaison effectuée pour une même quantité d'électricité dépensée et un même potentiel d'empoisonnement indique que le plomb a une action plus intense que le zinc. La comparaison, à potentiel d'empoisonnement constant, est plus difficile en ce qui concerne le chlore. Il semble que ce dernier corps ait une action moins forte que le zinc toutes choses égales.

ÉLECTROCHIMIE. — *Contribution à l'étude des solutions concentrées et du point isohydrique : nouvelles précisions théoriques et expérimentales; influence de la température.* Note (*) de M. **Georges Carpéni**, présentée par M. Louis Hackspill.

Influence de la nature du soluté acide A : 1° sur le niveau $pH(I_A)$; 2° sur l'aspect du réseau de courbes de neutralisation à pI_A; 3° sur la probabilité d'existence d'un pI_A.

Différenciation possible du complexe A_n — produit de *condensation* ou d'*addition* — suivant le comportement du pI_A en fonction de la température.

La présente Note a pour objet d'exposer quelques données théoriques et expérimentales nouvelles concernant le point isohydrique (pI) et les solutions concentrées. Comme nous l'avons vu (1), alors que le point isohydrique soluté (pI_A) révèle l'existence, en solution, de molécules et d'ions condensés ou associés A_n, ce qui impose une abscisse $0 < x(I_A) < 1$ et un $pH(I_A) \neq 7$ (2), le point isohydrique solvant (pI_S) prouve, par contre, que la molécule de soluté A

(*) Séance du 2 novembre 1953.

(1) Cf. *Comptes rendus*, 237, 1953, 1088 et 1154.

(2) Les diverses notations ou définitions sont celles déjà utilisées précédemment [*cf.* (1)].

se trouve, au sein du solvant, sous forme monomère A_1, donc électrochimiquement libre, d'où aussi $x(I_S) \neq 1$ et un $pH(I_S) \neq 7$. Dans un solvant donné, eau par exemple, le niveau $pH(I_A)$ — comme d'ailleurs aussi $x(I_A)$ — dépend uniquement de A et si, pour les molécules (ou ions) A *assez acides* (ex. acides formique, acétique, etc.) le $pH(I_A)$ est *inférieur* à 7, par contre pour les molécules (ou ions) A *peu ou très peu acides* (ex. phénols, diphénols, acides germaniques, boriques, etc.) il est *supérieur* à 7. Cependant, suivant une remarque déjà faite ([3]), l'aspect du réseau des courbes de neutralisation dépend essentiellement de la valeur *relative* des constantes de dissociation k_n/k_1 des acides A_n et A_1 : si ce rapport est grand (cas de A_n : $Cr_2O_7H_2$, $Mo_4O_{13}H_2$, ...), le pI_A présentera une inflexion très marquée, tandis que pour les valeurs plus faibles de k_n/k_1, le réseau des courbes aura l'aspect de fuseaux plus ou moins aplatis (cas de A_n : $[B_5O_8H]H_2$, $Ge_5O_{11}H_2$, pyrocatéchine, etc.). Par ailleurs, *plus la force de l'acide* A_1 *sera élevée, plus la probabilité d'existence du* pI_A *sera faible*. C'est ainsi que, du moins en solution aqueuse, l'acide ClH ne présente qu'un seul pI, le pI_S, à pH 7 et il n'y a aucune indication d'un pI_A, même pour les solutions les plus concentrées. Il se pourrait, cependant, qu'en un solvant *non aqueux* approprié, à faible constante diélectrique peut-être, un tel point pI_A apparaisse. Il existe dans la bibliographie des indications qui montrent que dans les solutions eau-dioxane par exemple, ClH cesse de se comporter comme un acide fort ([4]).

Mais les exemples que nous avons dès maintenant étudiés, nous incitent à conclure que les faits exposés relatifs aux *deux* pI, pI_A et pI_S, sont généraux : en effet, même lorsque les solutions aqueuses d'acides A purs — surtout si ces derniers sont *faiblement solubles* — paraissent «normales», quant à la variation $\Delta pH/\Delta \log V$ (absence de I_A), — des comportements « anormaux » pour $\Delta pH/\Delta \log V$ ont lieu quand même, mais pour les solutions *salifiées* qui sont, elles, presque toujours dans ces cas, nettement plus concentrées. Nous espérons revenir prochainement sur de tels exemples et aussi sur quelques autres cas intéressants.

Il nous reste maintenant à donner quelques indications préliminaires sur l'effet de la température sur la position des pI_A ([5]) :

Quelle que soit la cause qui préside à la formation des complexes condensés ou associés A_n, il semble que les liaisons H doivent y jouer un rôle des plus importants. S'il est probable que ces agrégats soient dus, du moins principalement, à des forces de Van der Waals, plutôt qu'à des interactions électro-

---

([3]) Cf. *Bull. Soc. Chim.*, 1952, p. 1014 (point *b* : courbes à point d'équivalence isohydrique).

([4]) *Cf.* Harned et Owen, *Physical Chemistry of electrolytic solutions*, 1943, p. 327 : en solution aqueuse à 82 % de dioxane, la conductibilité de ClH est caractéristique de celle d'un acide faible.

([5]) L'effet de température sur pI_S est évidemment connu.

statiques ([6]), rien de sûr ne peut encore être dit à ce sujet. Cependant, théoriquement, il serait à prévoir qu'une augmentation de température doive rendre ces complexes moins stables. En fait, deux séries d'observations ont été enregistrées jusqu'ici et elles sont relatives aux solutions boriques et pyrocatéchiques ([7]). Ces solutions présentent, toutes deux, des pI_A situés en zone alcaline. Mais, tandis que le pI_A des borates se maintient à une même abscisse (même taux de salification) à toutes les températures utilisées jusqu'à $T = 75°$ C ([8]), le pI_A de la pyrocatéchine change brusquement d'abscisse pour passer de $x(I_A) = 0{,}33$ à $x(I_A) = 0{,}2$. Ce phénomène remarquable à lieu pour une température de transition comprise entre 35° et 40°. L'élévation de température provoque, par ailleurs, également un effet sur le niveau $pH(I_A)$, puisque celui-ci tend à baisser.

Les observations relatives aux coordonnées, — taux de salification x et pH, — du pI_A, comportent deux conclusions :

1° le composé borique, minéral, responsable du pI_A, est nettement plus stable que celui, organique, de pyrocatéchine. On serait tenté de désigner le premier comme étant un *complexe de condensation* [formé par estérifications *effectives* ([9])], tandis que le second ne serait qu'un produit d'*addition* ou complexe d'*association* [formé par liaisons H d'estérifications *potentielles* ([9])].

2° le complexe d'association pyrocatéchique est d'autant plus stable que son $pH(I_A)$ est plus bas et son taux de neutralisation $x(I_A)$ plus faible. L'hypothèse de travail que j'ai récemment énoncée ([10]) en supposant « des liaisons Hydrogène stables en milieu neutre et (surtout) acide et des liaisons H instables en milieu alcalin » reçoit ainsi un appui des plus directs.

CHIMIE THÉORIQUE. — *Nature des liaisons à l'intérieur du complexe intermédiaire catalase*-$2H_2O_2$. Note de Mme **Andrée Goudot**, présentée par M. Louis de Broglie.

Dans la catalase le fer se présente sous forme d'ion Fe^{+++} lié dans le coenzyme à quatre noyaux pyrrols situés avec lui dans le même plan. Les études spectro-

([6]) Associations ioniques de Bjerrum; paires d'ions, etc. *Cf.* Harned et Owen, *loc. cit.* p. 183 et suiv.

([7]) Des précisions expérimentales seront données ailleurs, en collaboration avec Mlle Arménico, pour les borates et Mlle Hamann, pour la pyrocatéchine.

([8]) Des expériences ont été faites à des températures encore plus élevées, mais les difficultés expérimentales nous incitent à limiter nos conclusions à la température maximum indiquée.

([9]) *Cf.* G. Carpéni, *Bull. Soc. Chim.*, 17, 1950, p. 1280 et suiv.; aussi *ibid.* 16, 1949, p. 351.

([10]) *Cf.* Carpéni et Chouteau, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1423 et *J. Chim. Phys.*, 50, 1953, p. 267-281.

scopiques et les mesures magnétiques [1] montrent que le complexe intermédiaire passe par deux états successifs : un complexe primaire ionique où l'ion fer est trivalent, puis très rapidement en un complexe covalent où le fer est bivalent, ce dernier état étant seul considéré comme catalytiquement actif. Chance a subdivisé l'état covalent en deux temps car sa couleur change au cours de la catalyse.

La molécule de H_2O_2 a deux structures résonnantes principales : la première $HO - OH$ paraît l'état normal de la molécule à la température ordinaire, la seconde $\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\!\!>O = O$ préconisée par Lenton et Mass parce qu'elle rend mieux compte du paramagnétisme de la molécule. En particulier dans l'attraction ion dipole qui s'exerce entre l'ion central fortement magnétique de l'enzyme et le substrat, il apparaît que la seconde structure où la charge négative se trouve concentrée sur un des pôles du dipole est celle qu'on peut le mieux envisager.

1. Dans le premier état : complexe ionique catalase-$2H_2O_2$, la molécule de H_2O_2 va jouer le rôle de donneur, une partie de la charge négative des deux molécules de substrat passant sur l'ion métal de l'enzyme qui peut être réduit.

2° Dans le second état : complexe covalent catalase — $2H_2O_2$ va se produire le passage à l'état activé. Quand le complexe covalent se forme, trois cases $3d$ de l'ion métal se trouvent occupées et les deux orbites $3d$ libres sont utilisées pour former des liaisons octaédriques. Quatre de ces liaisons hybrides sp_3d_2 se forment entre l'ion central et les atomes N des quatre noyaux pyrrols, [2], mais il reste encore deux liaisons hybrides et nous pensons que celles-ci lient l'ion métal à deux molécules de H_2O_2. En prenant la structure $O{=}O\!\!<\!\begin{matrix}H\\H\end{matrix}$, il va se former entre l'ion métal et chacun des pôles O des molécules de substrat, une liaison σ par recouvrement d'une orbite hybride sp_3d_2 avec une orbite liante $2p$ de O et, comme nous l'avons vu d'autre part, [3] une liaison antiliante par recouvrement de l'orbite π de la liaison double du substrat avec une des orbites $3d$ occupées du métal. L'état activé pouvant être dû au passage de l'électron d'une orbite liante à une antiliante.

Le complexe intermédiaire perd deux molécules H_2O par rupture de liaison entre O et $O\!\!<\!\begin{matrix}H\\H\end{matrix}$ et le changement de couleur du complexe anhydre observé par Chance lui a fait considérer le complexe covalent comme se présentant sous deux formes successives.

Le complexe intermédiaire est alors un complexe covalent ferreux octaédrique,

---

(1) Sumner, *The enzymes*. Volume 2, part. I.

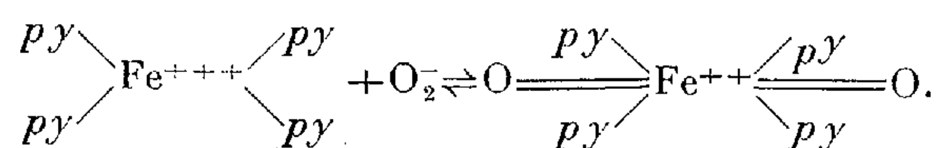
(2) Theorell Sumner, *The enzymes*. et Holland, *Arch. of Bioch. and Bioph.*, Août 1953.

(3) *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 999.

chacun des atomes O occupe le sommet d'une pyramide, les deux pyramides ayant pour base commune le plan formé par les quatre noyaux pyrrols et l'ion Fe^{++} au centre. Les deux liaisons σ entre l'ion central et les deux atomes d'O sont sur le même axe que nous choisirons comme axe des X qui est celui des hauteurs des deux pyramides. Chacune des orbites π est dans un plan perpendiculaire à cet axe. Géométriquement les deux atomes O se trouvent dans la même position vis-à-vis l'un de l'autre que dans la molécule O_2 à l'état excité. La liaison double de O_2 étant formée d'une liaison $\sigma 2p$ produit du couplage axial de deux électrons $2px$ et d'une liaison $\pi 2p_y$ produit du couplage axial de deux élec- trons $2p_y$.

Du point de vue de la théoric donneur-accepteur de Mulliken : l'électronégativité de O_2 est assez grande pour enlever une partie de la charge négative de l'ion central, la molécule O_2 jouant le rôle d'accepteur, l'ion Fe^{++} celui de donneur. Il aide ainsi à la formation d'une liaison à trois électrons entre les deux atomes O pour donner O_2^- qui est libéré en même temps que la catalase se retrouve comme à l'état initial avec un ion central Fe^{+++}.

Le fait que l'enzyme libère la molécule d'oxygène sous forme d'ion O_2^- est en accord avec la théorie suivant laquelle les réactions enzymatiques sont réversibles. En effet O_2^- est donneur, Fe^{+++} accepteur et l'on peut imaginer la formation du complexe :



En présence de molécules d'eau, la fixation de ces molécules sur le complexe ferreux donne le couple $2H_2O—O_2$ qui avec un voltage de 1,23 a une énergie suffisante pour effectuer l'oxydation de l'ion ferreux (Latimer). Nous retrouvons l'état initial : enzyme avec l'atome central Fe^{+++} et deux molécules H_2O_2.

Comme nous l'avons dit précédemment (³) le système catalase-$2H_2O_2$ est représenté à l'état normal comme un état de résonance entre les structures correspondant aux différentes distributions des électrons de liaison.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur un appareil et un mode opératoire permettant de déterminer la vitesse de formation du sulfure de carbone.* Note (*) de MM. **Henri Guérin** et **Jean Adam-Gironne**, présentée par M. Paul Lebeau.

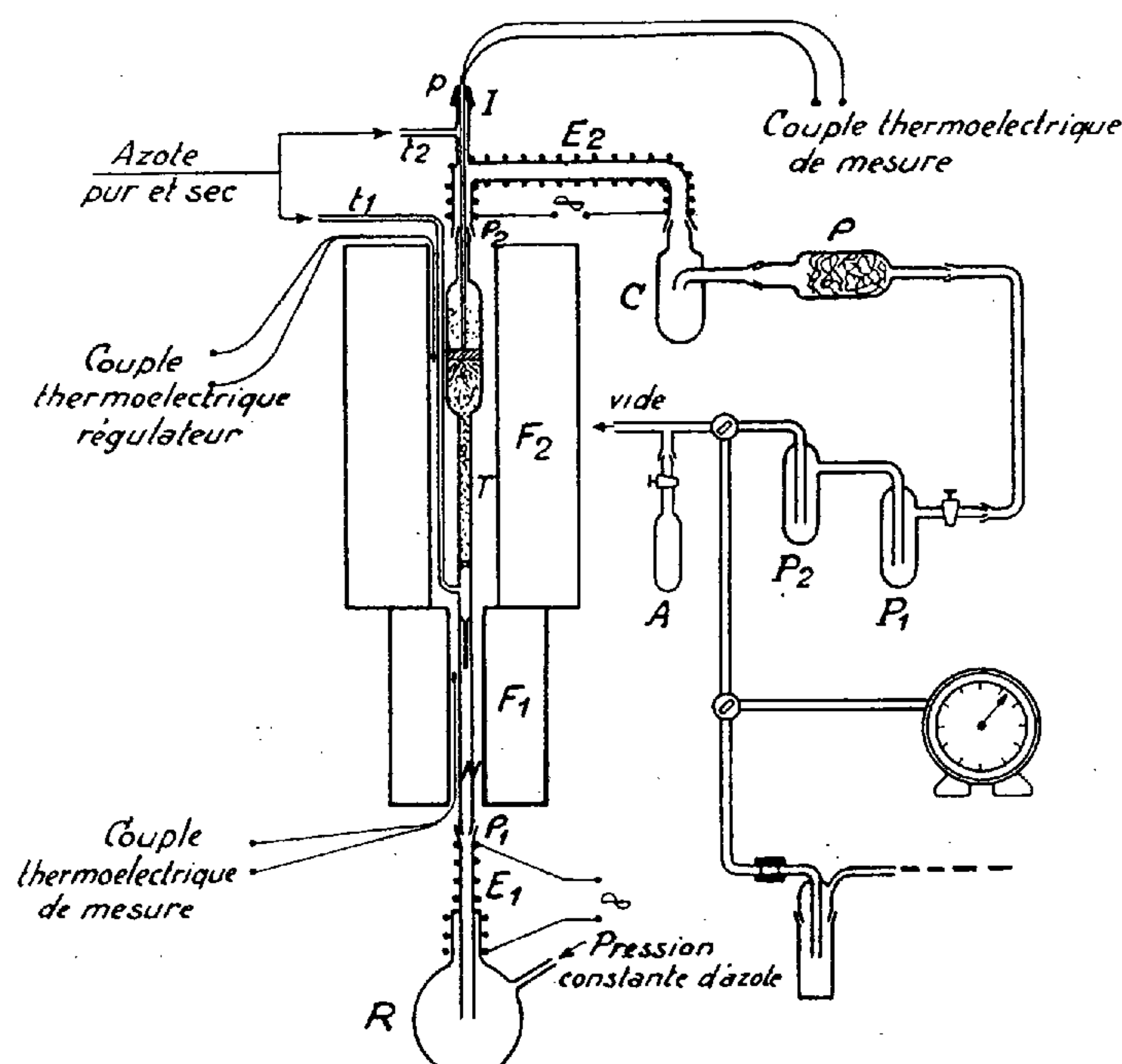
Nous décrivons un appareil permettant d'obtenir un débit continu et régulier de vapeur de soufre et avec lequel nous avons pu ainsi comparer les sulforéactivités de différents charbons et étudier la cinétique des réactions soufre-carbone.

(*) Séance du 9 novembre 1953.

Nous avons mis au point un appareil permettant aussi bien d'effectuer des essais destinés à comparer les sulforéactivités de différents combustibles que de procéder à des mesures de la vitesse de formation du sulfure de carbone, en vue d'étudier la cinétique de cette réaction.

Dans un cas comme dans l'autre, la difficulté réside dans la réalisation d'un courant régulier et continu de vapeur de soufre à travers un échantillon de combustible; nous inspirant d'un travail de Fisher et Smith (¹) étudiant la réaction du soufre avec le méthane, nous l'avons surmontée en utilisant l'écoulement de la vapeur de soufre dans un capillaire, les pressions à l'entrée et à la sortie de celui-ci étant constantes.

L'appareil est représenté sur la figure.



Une pression constante d'azote s'exerçant au-dessus du soufre liquide contenu dans le réservoir R, ce produit s'élève dans le tube central du réservoir et pénètre dans un tube de silice fondue, maintenu à une température de 750° grâce à un four électrique F_1. A un certain niveau N, le soufre se vaporise et sa vapeur, après s'être mélangée à l'azote pur et sec arrivant par le tube t_1 et dont le débit est régularisé à l'aide d'un capillaire, atteint la zone de chauffe du four F_2.

(¹) *Ind. Eng. Chem.*, 42, 1950, p. 704.

Le mélange gazeux, homogénéisé et porté à la température de réaction par passage sur une colonne de fragments de silice, traverse alors la couche de combustible (hauteur 1,5 cm, diamètre 2,2 cm) dont la température, maintenue constante grâce à un thermocouple (placé entre le tube de réaction et la paroi interne du four et relié à un thermorégulateur) est contrôlée potentiométriquement grâce à un second couple dont la soudure se trouve dans la masse du charbon. A la sortie du tube de réaction, le soufre est retenu dans le condenseur C maintenu à la température ambiante et dans le piège P, rempli de laine de verre. Le sulfure de carbone ainsi que les faibles quantités d'hydrogène sulfuré et d'oxysulfure de carbone formés sont condensés dans les pièges P_1 et P_2, refroidis à — 180°.

Un compteur à gaz, placé en fin de circuit, permet de déterminer le volume d'azote ayant traversé l'appareil durant l'essai.

La condensation ou la solidification du soufre en certaines parties de l'appareil ont été évitées, soit comme en I, où le protège-couple pénètre dans l'appareil, en envoyant un très léger courant d'azote, soit en chauffant certaines tubulures (E_1 et E_2) par une résistance électrique. Le rodage ρ_2, maintenu ainsi à une température d'environ 450° et lubréfié à l'aide de graphite en paillettes, n'entraîne, comme on l'a vérifié, que des fuites insignifiantes, car les pertes de charge créées par le reste du circuit sont très faibles.

A la fin d'un essai, on substitue au compteur à gaz une série de flacons laveurs, on ramène les pièges P_1 et P_2 à la température ambiante et on fait circuler dans l'appareil un courant d'azote qui entraîne l'hydrogène sulfuré, l'oxysulfure de carbone et de petites quantités de sulfure de carbone. Ces différents gaz sont absorbés par des réactifs convenables afin d'être dosés par la méthode précédemment exposée (²).

Le sulfure de carbone restant dans les pièges est pesé après avoir été distillé dans l'ampoule A. Le poids du soufre n'ayant pas réagi est déterminé en pesant avant et après expérience le condenseur C et le piège P. Le soufre retenu dans le charbon est dosé par la méthode d'Eschka.

Avec l'appareil et le mode opératoire décrits, on peut obtenir un débit de soufre reproductible à $\pm$ 2 % et une précision sur la quantité de sulfure de carbone formé de $\pm$ 0,3 %. Ils permettent ainsi soit de déterminer l'indice de sulforéactivité de divers combustibles, soit d'étudier la cinétique de la formation du sulfure de carbone par action du soufre sur du charbon de sucre.

(²) H. Guérin et J. Adam-Gironne, *Chimie et Industrie*, 67, 1952, p. 410.

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Séparation quantitative des trois halogènes.*
Note de M. **Ernest Kahane** et Mme **Marcelle Kahane**, présentée par M. Maurice Javillier.

Sous sa forme générale, le problème de la séparation quantitative des ions Cl^-, Br^-, I^-, l'un des plus anciens de la chimie analytique, n'a pas reçu de solution satisfaisante. Des méthodes nombreuses et excellentes permettent de séparer l'iode du chlore et du brome, mais le dosage simultané de ces deux derniers se fait encore sans séparation, soit par voie indirecte ([1]), soit par un titrage potentiométrique sur les conditions duquel l'accord des analystes semble loin d'être réalisé ([2]). Bien que les phénomènes d'adsorption et d'élution sélectives promettent d'aboutir au résultat voulu ([3]), il ne nous a pas semblé inutile d'essayer de mettre au point une méthode de type classique. Il s'agit en effet d'un problème qui se présente fréquemment dans la pratique, et que le laboratoire d'analyses doit pouvoir résoudre à tout instant avec ses moyens.

C'est dans cet esprit que F. Martin est revenu, il y a deux ans, à une méthode ancienne, l'oxydation par l'acide nitrique à l'ébullition ([4]). Depuis la publication de ce travail, la même réaction a été étudiée par plusieurs auteurs ([5]), qui recherchent tous les conditions de concentration et de température dans lesquelles, des acides bromhydrique et chlorhydrique, le premier seul est détruit. Mahr et Brömer préconisent cette réaction pour l'usage qualitatif, parce qu'ils ne réussissent pas à entraver totalement les pertes de chlore. Nous n'y avons pas réussi non plus, et nous proposons une méthode issue de nos essais à ce sujet.

I. Quelles que soient les conditions, et faisant varier l'un des facteurs, nous observons un commencement d'entraînement du chlore avant que la totalité du brome soit éliminée.

II. En fonction de la concentration croissante de l'acide nitrique, la vitesse d'oxydation de BrH est d'abord très faible, elle croît lentement, puis devient brusquement considérable pour une concentration bien définie. Cette concentration critique varie faiblement avec la température; l'entraînement du

(1) R. Fort, *Chim. Anal.*, 34, 1952, p. 143.
(2) H. Chateau et J. Pouradier, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 623; R. Lévy, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 882.
(3) W. Riemann et S. Lindenbaum, *Anal. Chem.* 24, 1952, p. 1199.
(4) *Mikrochem*, 36-37, 1951, p. 652.
(5) L. W. Cumming et B. Rhodes, *Jour. Pharm. Pharmacol.*, 4, 1952, p. 319; G. Mahr et W. Brömer, *Z. Anal. chem.*, 135, 1952, p. 107.

chlore est plus faible à froid qu'à l'ébullition et c'est à froid que nous avons poursuivi nos expériences.

III. Nous avons étudié l'oxydation nitrique de l'acide bromhydrique, soit en récipient ouvert, laissant au brome le soin de s'évaporer spontanément, soit dans des barboteurs parcourus par un courant d'air ou d'hydrogène. Nous observons des différences dans la vitesse d'oxydation : les traces d'oxydes d'azote accélèrent considérablement le phénomène en récipient ouvert, alors que leur élimination par barbotage le ralentit et parfois l'interrompt.

IV. L'élimination spontanée du brome demande plusieurs jours, même en récipient ouvert. Nous avons donc utilisé l'observation précédente en accélérant l'oxydation par addition de nitrite de sodium. Nous observons les mêmes phénomènes que ci-dessus pour l'influence de la concentration de l'acide et pour l'existence d'une « concentration critique », que nous opérions en milieu nitrique, sulfurique ou perchlorique.

V. Nous avons donc renoncé à trouver des conditions dans lesquelles le brome soit chassé, l'ion chlore restant intact. Pour des concentrations initiales de 6,62 N en NO_3H et 0,435 N en NO_2Na, le brome est totalement éliminé par 45 mn de barbotage, mais du chlore est également chassé. Un deuxième barboteur renfermant NO_3H à la même concentration retient la presque totalité du chlore entraîné. Pour les très fortes concentrations initiales, un troisième et un quatrième barboteur peuvent s'avérer utiles. C'est ainsi que partant de 5 cm³ ClNa 4,75 N, nous retrouvons dans la série des barboteurs : 213,20-21,80-1,80-0,16 et 0 ml N/10, soit en tout 236,96 ml (Théorie 237,5).

VI. Le brome traverse intégralement toute cette série de barboteurs. Il est absorbé par une solution de sulfite de sodium contenue dans le barboteur suivant.

L'iode, qui est le premier halogène libéré, traverse les barboteurs à NO_3H et celui à SO_3Na_2. Il est absorbé par HONa ou par l'eau de brome.

VII. Les halogènes ainsi séparés peuvent être dosés par les méthodes classiques appropriées.

Le mode opératoire que nous préconisons consiste donc à employer une série de barboteurs, parcourus par un courant d'air (air comprimé ou aspiration à la trompe). Le premier reçoit 4 cm³ de la solution à analyser, additionnée de 1 cm³ de NO_2Na à 30 %, puis de 5 cm³ NO_3H $d = 1,38$-13,24 N. Les quatre suivants (réduire le nombre pour les teneurs modérées en chlorures) sont garnis de NO_3H 6,62 N, l'avant dernier de SO_3Na_2 à 10 % et le dernier de soude à 10 %.

Les résultats suivants ont été obtenus en dosant par argentimétrie le chlore dans les liqueurs nitriques réunies, le brome dans le sulfite et l'iode dans la soude.

Composition du mélange initial.			*Résultats de l'analyse.*		
Cl	Br	I	Cl	Br	I
1 ml N/50	2 ml N/50	1 ml N/50	0,99 ml N/50	2,01 ml N/50	1,00 ml N/50
2 » N/10	1 » N/10	1 » N/10	1,98 » N/10	0,99 » N/10	1,01 » N/10
4 » N/10	0,4 » N/100	–	3,97 » N/10	0,40 » N/100	–
0,4 » N/100	4 » N/10	–	0,44 » N/100	4,01 » N/10	–
1 » N/10	2 » 1,984 N	1 » N/50	1,01 » N/10	39,60 » N/10	1,02 » N/50
2 » 4,75 N	1 » N/10	1 » N/10	95,08 » N/10	1,01 » N/10	1,005 » N/10

MÉTALLOGRAPHIE. — *Étude par diffraction électronique de la formation de cristaux uniques d'alliages aluminium-cuivre par chauffage dans le vide.* Note (*) de MM. **Noboru Takahashi** et **Jean-Jacques Trillat**, présentée par M. Pierre Chevenard.

En chauffant dans le vide un film composite d'aluminium et de cuivre et en enregistrant les modifications des diagrammes de diffraction électronique en fonction de la température, il est possible de suivre l'apparition et la transformation de certaines phases des alliages Al-Cu à l'état monocristallin. Un ordre de grandeur de la constante de diffusion peut être tiré de ces expériences.

Dans des travaux antérieurs, (1) nous avons étudié par diffraction électronique la structure des différents alliages aluminium-cuivre et montré que cette méthode permet de suivre l'apparition et les transformations des diverses phases par chauffage dans le vide.

En modifiant légèrement la technique de préparation, il est possible d'obtenir des cristaux d'alliages de dimensions suffisantes (de l'ordre de quelques microns) pour donner lieu, en diffraction électronique, à des diagrammes de cristaux uniques. Le film composite initial est obtenu simplement en évaporant successivement dans le vide, à partir du même point, des quantités connues des deux métaux et en condensant les vapeurs sur un support très mince de collodion à température ambiante. Dans ces conditions, les deux couches superposées Al et Cu donnent lieu à un diagramme de Debye-Scherrer correspondant aux deux métaux (*fig.* 1).

Si l'on chauffe une telle préparation (obtenue par exemple en évaporant 1 mg Al et 6 mg Cu) dans le corps même du diffractographe électronique, la diffusion des atomes des deux couches conduit à l'apparition de petits cristaux d'alliage et même de monocristaux; la vitesse de montée en température, la

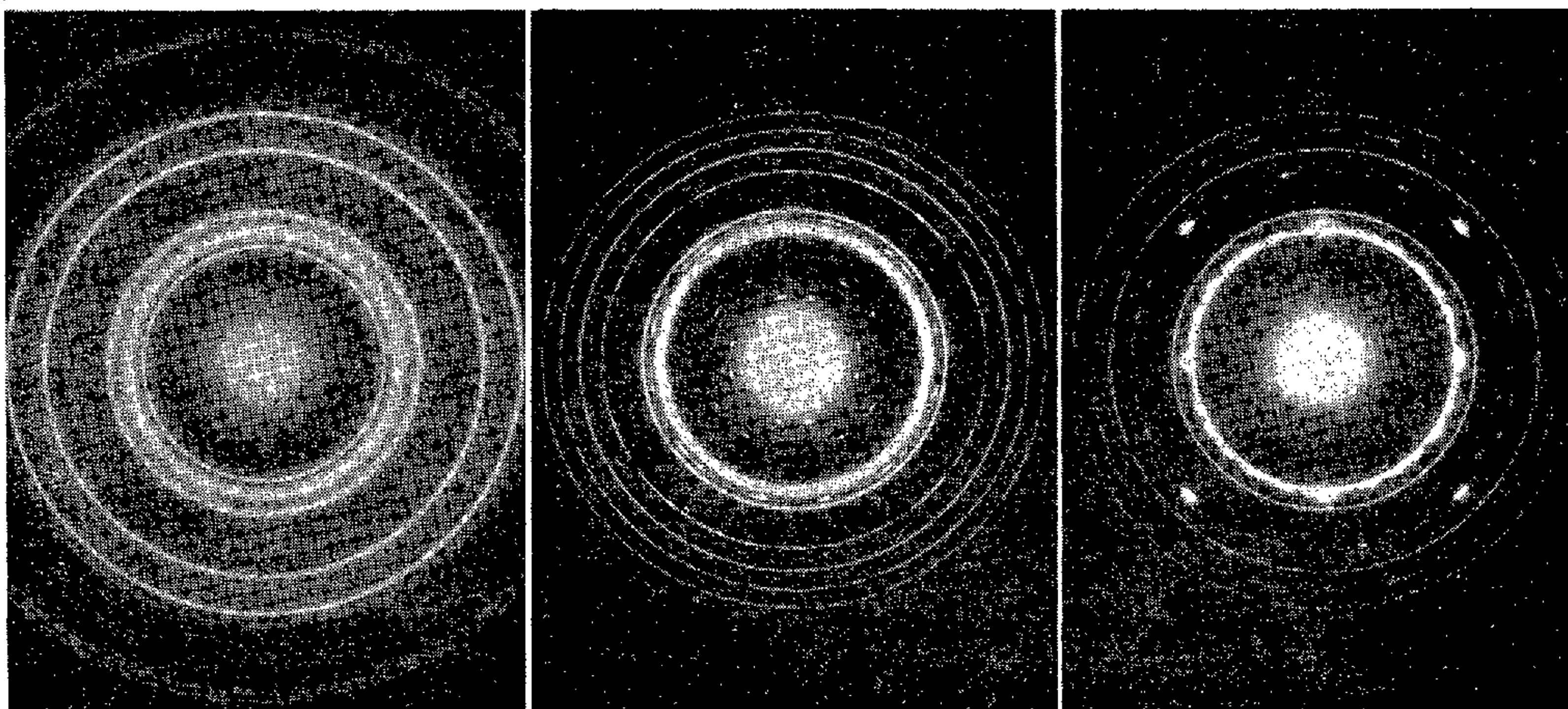
---

(*) Séance du 9 novembre 1953.

(1) J. J. Trillat et N. Takahashi, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 1306 et 236, 1953, p. 790; N. Takahashi, J. J. Trillat et A. Saulnier, *Métaux, Corrosion, Industrie*, n° 333, 28, 1953, p. 185-202.

durée du chauffage, l'épaisseur du film, jouent naturellement un rôle important.

Ainsi, le cliché 2, obtenu par chauffage de la préparation précédente (cliché 1) à 450°C, montre, outre le cuivre en excès (anneaux), la présence de deux monocristaux du composé quadratique $Cu\ Al_2$; leurs plans (001) sont toujours orientés parallèlement au support. Si l'on continue à élever la température, il apparaît une autre phase, Cu Al, de structure cubique de type Cs Cl, comme nous l'avons déjà montré ([2]). Le cliché 3 montre le diagramme de cette phase, observée à 500°C, superposé aux anneaux du cuivre en excès; ici encore, le plan (001) de Cu Al est parallèle au support.



Cliché 1. Cliché 2. Cliché 3.

Dans les cas où l'on observe l'apparition de mono-cristaux de $Cu\ Al_2$, il apparaît souvent, simultanément, des anneaux ponctués qui semblent provenir de la phase θ' et qui disparaissent lorsque le film d'alliage atteint le domaine du diagramme d'équilibre où la proportion pondérale d'aluminium dépasse 46 %.

La transformation $CuAl_2 \rightarrow CuAl$ correspond aux orientations cristallines suivantes :

(001) $CuAl_2$ parallèle à (001) CuAl et [100] $CuAl_2$ parallèle à [100] CuAl.

On peut expliquer ce résultat en émettant l'hypothèse que les atomes de Cu se disposent dans la maille élémentaire de $CuAl_2$ en donnant une solution solide interstitielle.

Cette méthode permet de suivre d'une façon assez détaillée l'évolution par diffusion des phases successives; en mesurant le temps nécessaire pour qu'une

([2]) J.-J. Trillat et N. Takahashi, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 2245.

phase déterminée apparaisse à partir de l'état initial (superposition des deux métaux), on a la possibilité de déterminer la constante de diffusion. Nous indiquerons ultérieurement le détail de ces mesures.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Sur la présence de micro-domaines d'attaque privilégiée dans une solution solide polycristalline cuivre-zinc très faiblement déformée par traction.* Note (*) de M. **Pierre-A. Jacquet**, présentée par M. Pierre Chevenard.

Après traction sans allongement appréciable d'une éprouvette de laiton 65/35 recuit, les lignes de glissement à peine visibles sur la surface polie électrolytiquement sont révélées par une attaque spéciale sous forme d'alignements plus ou moins continus de points mesurant 0,07 à 0,5 μ. Cet effet, qui se retrouve encore très loin sous la surface, traduirait la distribution de certaines dislocations.

La technique micrographique décrite antérieurement ([1]) a été utilisée pour étudier la microstructure du laiton α déformé par traction sous très faibles charges.

Les microéprouvettes sont découpées dans une planche laminée à froid de 6,9 à 1 mm, titrant 64,5 % de cuivre et 35,5 % de zinc, avec comme seules impuretés 0,07 % de fer et moins de 0,02 % de plomb. Toutes les précautions sont prises pour éviter la moindre déformation pendant le recuit de 1 h 30 à 600°, nécessaire pour obtenir des grains de grosseur moyenne 0,04-0,08 mm. Après polissage électrolytique les éprouvettes sont chargées en traction entre 1 et 4,5 kg/mm².

Sous des charges inférieures à 3 kg/mm² les lignes de glissement sont rares et localisées dans quelques grains. A partir de 3-3,5 kg/mm² elles augmentent en nombre et envahissent tous les grains. Le début de l'allongement mesurable se situe autour de 4,5 kg/mm².

Le traitement anodique de la surface, dans la solution d'hyposulfite de sodium à 0,2 % pendant 60 s avec 1 A/dm², produit simultanément une mince pellicule colorée et une attaque sélective des contours de grains et des lignes de glissement éventuelles. Pour étudier cette attaque il est préférable de dissoudre la pellicule dans ClH. On constate alors que, quelle que soit la charge :

1° Les glissements, qui apparaîssaient avant l'attaque comme des lignes continues, sont marqués maintenant par des alignements de points distincts, localisés en certaines régions et dont la concentration, en général plus accentuée au voisinage des joints, peut varier beaucoup d'un grain à un autre. Il est important de souligner qu'un second traitement anodique tend seulement à

(*) Séance du 9 novembre 1953.

([1]) P.-A. Jacquet, *Comptes rendus*, **228**, 1949, p. 1027, 1439 et 1653; *Revue de Métallurgie*, **47**, 1950, p. 355.

accentuer la taille des points d'attaque sans en faire apparaître de nouveaux, et que, d'autre part, ces points ne se forment jamais en dehors des glissements.

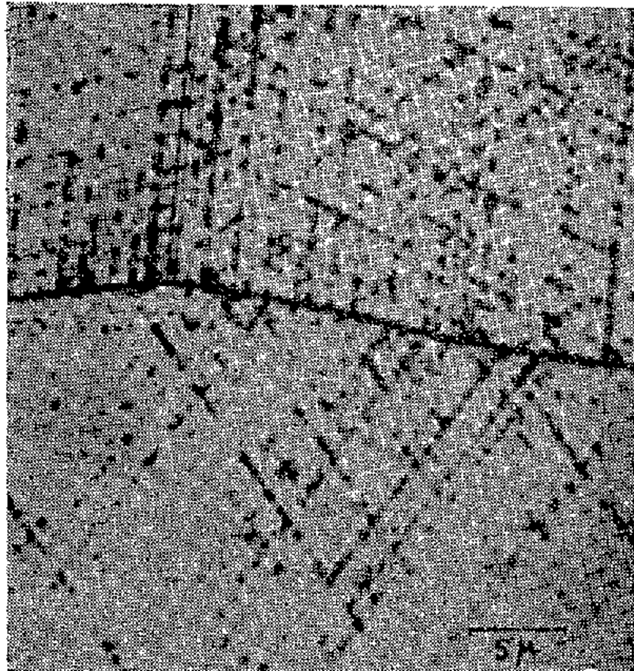


Fig. 1.

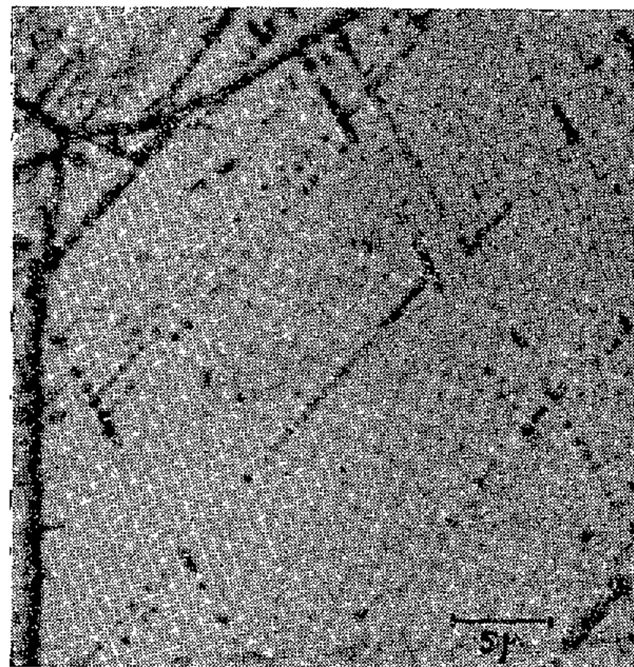


Fig. 2.

Fig. 1. — Attaque de la surface après traction sous 3 kg/mm². (Gr. : 1600).
Fig. 2. — Spécimen de la figure 1. Attaque après dissolution de 0,3 mm. (Gr. : 1600).

2° Des aspects absolument identiques se retrouvent sur les régions sous-jacentes mises à nu par polissage électrolytique. L'exploration n'a pas été poursuivie au-delà de 0,3 mm sous la surface; mais, à ce niveau, les caractéristiques ne montrent aucun signe d'évolution (*fig.* 1 et 2).

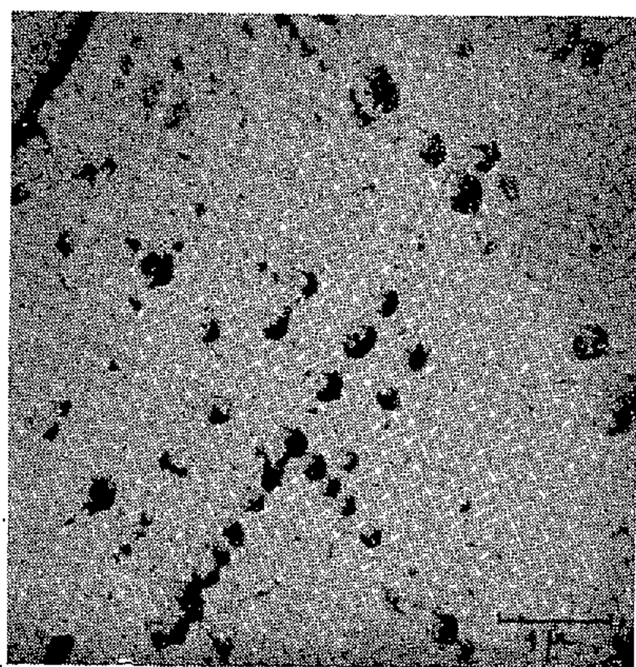


Fig. 3.

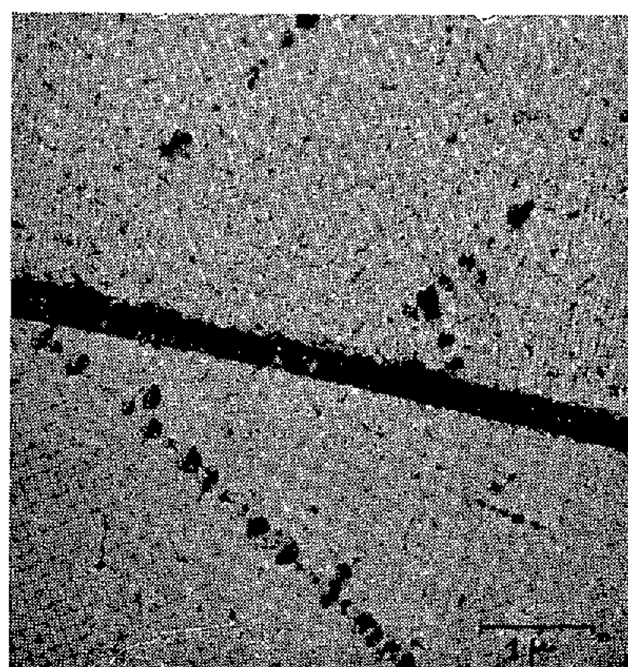


Fig. 4.

Fig. 3. — Micrographie électronique (méthode à l'empreinte d'aluminium évaporé) du spécimen de la figure 1. (Gr. : 9000).
Fig. 4. — Autre endroit du spécimen figure 3. (Gr. : 9000).

3° Le microscope électronique confirme la localisation des points d'attaque, précise leur forme, assimilable à des cubes d'inclinaison variable, et leur taille

de l'ordre de 0,07 à 0,5 μ (*fig.* 3 et 4). En outre, la matrice présente souvent une sous-structure striée d'extrême finesse, dont l'orientation, spécifique dans chaque grain, est sensiblement parallèle à l'une des arêtes des figures d'attaque.

Ces résultats prouvent l'existence sur les glissements de très petits domaines possédant une réactivité particulière, qui peut se traduire aussi, ainsi que nous avons pu le constater, vis-à-vis de l'oxydation dans l'air entre 15 et 400°.

S. Amelinckx ([2]) a signalé la répartition discontinue des figures de corrosion sur les lignes de glissement de l'aluminium et admet que ce phénomène est en relation avec les dislocations. Cependant, le métal est assez fortement déformé et les attaques relativement volumineuses se produisent aussi en dehors des glissements. Or, avec le laiton α déformé sans allongement appréciable, nous observons des domaines d'attaque sélective d'extrême finesse et strictement localisés sur les glissements, à la surface comme dans l'épaisseur de l'éprouvette, ce qui suggère une correspondance plus directe avec la densité de certaines dislocations.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la préparation de l'acide linolénique pur par la méthode de bromuration-débromuration.* Note de M. **Georges N. Catravas**, présentée par M. Marcel Delépine.

En modifiant la méthode de bromuration-débromuration il est possible d'améliorer le rendement du produit final et diminuer le pourcentage des acides isomères qui se forment au cours de cette opération.

La préparation de l'acide linolénique pur suppose la formation de son dérivé hexabromé que l'on sépare de l'acide dibromostéarique et de l'acide tétrabromostéarique grâce à son insolubilité dans l'éther. L'acide linolénique est régénéré par réduction au moyen du zinc au sein de l'éthanol ([1]), ([2]), ([3]).

Matthews et ses collaborateurs ([4]) ont constaté que l'acide linolénique obtenu par cette méthode contient des quantités considérables d'acides isomères qui dans les meilleures conditions de préparation ne représentent pas moins de 15 à 20 %. Ces acides isomères, d'après les mêmes chercheurs sont considérés comme des stéréoisomères du type « *trans* », et l'on admet qu'ils se forment au cours de l'opération de débromuration; ils sont donc

---

([2]) *Phil. Mag.*, 44, 1953, p. 1048.

([1]) J. B. Brown et J. Frankel, *J. Amer. Chem. Soc.*, 60, 1938, p. 54.

([2]) R. W. Riemenschneider, D. H. Wheeler et C. E. Sando, *J. Biol. Chem.*, 127, 1939, p. 391.

([3]) J. P. Kass, W. O. Lundberg et G. O. Burr, *Oil and Soap*, 17, 1940, p. 50.

([4]) N. L. Matthews, W. Brode et J. B. Brown, *J. Amer. Chem. Soc.*, 63, 1941, p. 1064.

différents des acides naturels, qui d'après Mc Cutcheon [5] sont du type « *cis* ».

En appliquant la méthode de bromuration-débromuration pour la préparation de l'acide linolénique pur, nous avons constaté que si l'on abaisse la température de débromuration en utilisant l'acétone au lieu de l'éthanol ou du méthanol [4] comme solvant pour disperser l'hexabromure, on obtient une amélioration du rendement (celui-ci s'élève à 95 % environ pour un produit dont l'indice d'iode (Wijs) est 272,5 au lieu de 273,8 donné par la théorie), et on constate une diminution remarquable des stéréoisomères qui se forment généralement au cours de cette opération. Un autre avantage de cette modification est que, pratiquement, il n'y a pas de formation d'esters éthyliques ou méthyliques au cours de la réaction, tandis que quand on utilise l'éthanol ou le méthanol on obtient surtout un mélange d'acides estérifiés et de savons de zinc.

Mode opératoire. — L'hexabromure, purifié par recristallisation dans le toluène (point de fusion 182,5-183° C) est réduit en poudre fine et mélangé dans un ballon coiffé d'un réfrigérant à reflux, avec de l'acétone déshydratée. On chauffe ensuite le mélange jusqu'au point d'ébullition (bain marie), en agitant au moyen d'un agitateur mécanique pour maintenir l'hexabromure en suspension.

A ce moment on commence à ajouter du zinc en poudre par petites portions tandis que l'agitation est maintenue. La réaction une fois amorcée on peut arrêter le chauffage, car elle est exothermique et elle se poursuit par l'addition de zinc jusqu'à la disparition complète de l'hexabromure. Pendant toute la durée de l'opération on peut ajouter, de temps en temps, quelques gouttes d'acide chlorhydrique concentré pour catalyser la réaction.

On chauffe ensuite sous réfrigérant à reflux la solution acétonique pendant 30 mn, on laisse refroidir et on décante pour éliminer l'excès de zinc. On concentre ensuite la solution, on ajoute une grande quantité d'eau ainsi que de l'acide chlorhydrique pour décomposer les savons de zinc qui ont pu se former au cours de la débromuration et on extrait l'acide linolénique avec de l'éther de pétrole. La couche éthérée est alors soigneusement lavée avec de l'eau distillée, séchée sur du sulfate de sodium anhydre et le solvant est évaporé sous pression réduite dans une atmosphère de gaz carbonique.

L'acide linolénique ainsi régénéré fournit une solution éthylique (acide linolénique 20, alcool 80) qui ne cristallise pas si on la refroidit à — 5° C, tandis que l'acide linolénique régénéré selon le procédé habituel [4] conduit à une solution dans l'éthanol qui, refroidie dans les mêmes conditions fournit un précipité blanc (point de fusion 25-26° C) jusqu'à 50 % constitué

---

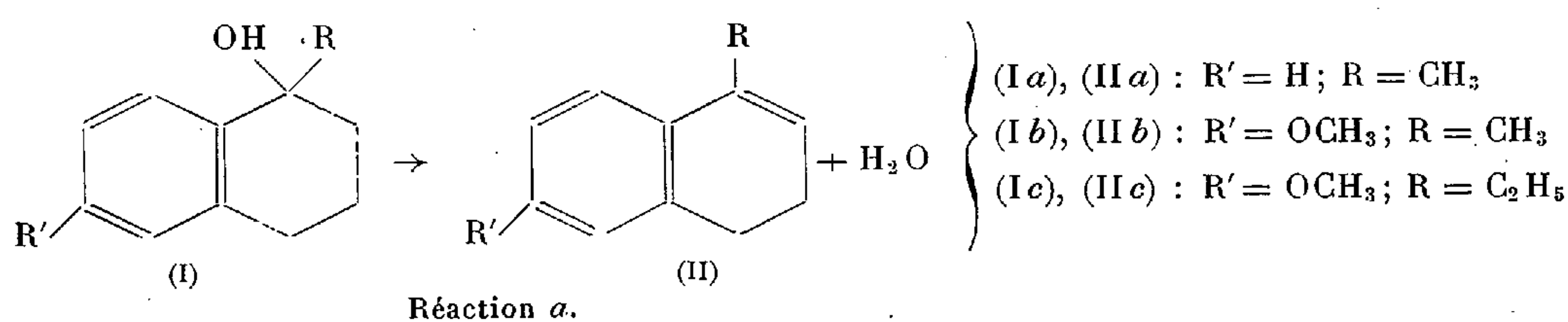
[5] L. W. Mc Cutcheon, M. F. Crawford et H. L. Welsh, *Oil and Soap*, 18, 1941, p. 50.

par un mélange de stéréoisomères probablement du type de l'acide élaido-linolénique ([6]).

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la déshydratation de certains alcoyl-1 tétralols-1 et sur la dismutation des dialines qui en dérivent.* Note de M. **Jean Jacques**, présentée par M. Marcel Delépine.

On montre, sur trois exemples, que certains alcoyl-1 tétralols-1 ou les alcoyl-1 dihydro-3.4 naphtalènes qui en dérivent donnent, sous l'action de l'acide formique à chaud, un mélange des naphtalènes et des tétralines correspondants. Cette dismutation des dialines étudiées est également catalysée par le nickel-Raney.

On admet que lorsqu'on déshydrate les alcoyl-1 tétralols-1 du type (I) (obtenus par action d'un organo-magnésien sur une α tétralone) il se forme des dihydro-3.4 naphtalènes du type (II), suivant la réaction *a*.



Réaction *a*.

Cette réaction n'est cependant simple qu'en apparence. C'est ainsi qu'on a signalé qu'elle donne également naissance, dans le cas souvent étudié ([1]) du méthyl-1 tétralol-1, à du méthyl-1 naphtalène. Afin d'éviter cette réaction secondaire la plupart des déshydratants classiques ont été essayés, avec un succès toujours relatif.

Ayant eu incidemment à revenir sur cette réaction, j'ai pu faire quelques constatations qui, semble-t-il, expliquent certaines des difficultés rencontrées et qui permettront sans doute d'envisager la préparation des dihydronaphtalènes du type II avec plus de sûreté.

Mes observations sont les suivantes :

I. La déshydratation des tétralols du type I se déroule normalement suivant la réaction *a* lorsqu'on les chauffe vers 200° en l'absence de tout déshydratant.

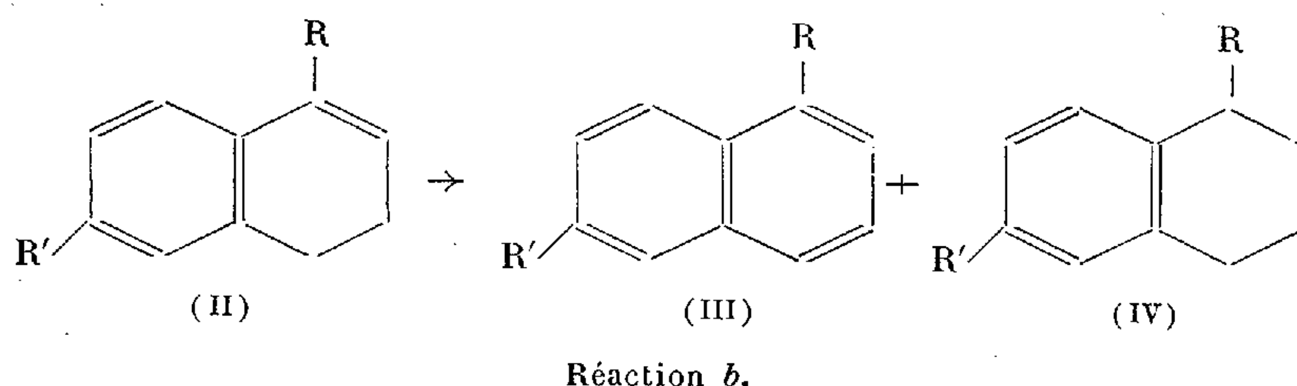
II. Les alcoyl-1 dihydro-3.4 naphtalènes obtenus, chauffés avec l'acide formique ou le bisulfate de potassium se dismutent plus ou moins complètement

---

([6]) J. P. Kass, J. Nichols et G. O. Burr, *J. Amer. Chem. Soc.*, **63**, 1941, p. 1060.

([1]) V. Auwers, *Ber. dsch. Chem. Ges.*, **58**, 1925, p. 151; Hock et Lang, *ibid.*, **75**, 1942, p. 300-309; English et Cavaglieri, *J. Am. Chem. Soc.*, **65**, 1943, p. 1089.

en tétralines et en naphtalènes suivant la réaction *b* :



Réaction *b*.

On conçoit dès lors que la plupart des auteurs qui reproduisent la réaction *a* en présence des déshydratants classiques aient eu entre les mains, la plupart du temps, des mélanges des corps (II), (III) et (IV) et parfois même exclusivement (III) et (IV).

III. Enfin cette réaction de dismutation s'effectue aisément à froid en présence de nickel-Raney.

Ces conclusions sont étayées par un certain nombre d'expériences dont je ne résumerai ici que les plus caractéristiques :

1° Le méthyl-1 dihydro-3.4 naphtalène II*a* ($É_{18}$ 111,5-112°,5; n_D^{20} 1,5775), le méthoxy-6 méthyl-1 dihydro-3.4 naphtalène II*b* ($É_{17}$ 149-150°; n_D^{19} 1,5810) [2] et le méthoxy-6 éthyl-1 dihydro-3.4 naphtalène II*c* ($É_{20}$ 162°; n_D^{20} 1,5737) [3] préparés par chauffage du carbinol correspondant, puis rectification sous vide ne donnent aucun précipité avec une solution saturée d'acide picrique. Les spectres U. V. de ces trois dialines présentent un maximum net vers 2600-2700 Å, pour lesquels log ε est d'environ 4-4,1 (ce qui est très supérieur à ce qu'on observe pour les tétralines ou naphtalènes correspondants).

2° La déshydratation du méthoxy-6 méthyl-1 tétralol-1 I*b* brut, par chauffage à 100° pendant 30 mn avec quatre fois son poids d'acide formique, donne un mélange bouillant sur un intervalle de 20°. Ce mélange brut, traité par l'acide picrique, fournit un picrate (F 105° inst.) dont on régénère le carbure naphtalénique ($É_{17}$ 156-157°; F 48°) [4]. La fraction ne donnant pas de picrate est constituée par du méthoxy-6 méthyl-1 tétrahydro-1.2.3.4 naphtalène ($É_{17}$ 137-137°,5; n_D^{20} 1,5420). Les rendements pour ces deux produits purs sont respectivement de 39 et de 37 % à partir de la méthoxy-6 tétralone-1.

3° 2 g de produit II*c* pur, chauffés avec trois fois son poids d'acide formique à reflux pendant 1 h, donnent après traitement par l'acide picrique 0,78 g de méthoxy-6 éthyl-1 naphtalène cristallisé (F 57-58°) [3] et 1,1 g de tétraline correspondante (n_D^{19} 1,544).

4° Le même produit II*c* chauffé à 125° avec la moitié de son poids de bisul-

---

(2) MOLHO et MENTZER, *Bull. Soc. Chim.*, 18, 1951, p. 544.

(3) BUCHTA et BAYER, *Ann. der Chemie*, 580, 1953, p. 122.

(4) HABERLAND, *Ber. dsch. Chem. Ges.*, 69, 1936, p. 1384.

fate de potassium pendant 2 h fournit une quantité notable de picrate naphtalénique : dans ces conditions très douces de déshydratation la dismutation affecte environ le quart de la dialine mise en œuvre.

5° 3 g de II*a* en solution alcoolique sont hydrogénés en présence de 0,3 g de Ni-Raney. En 1 h, à la température ordinaire, la fixation cesse pour la moitié de l'hydrogène théorique. On isole facilement le picrate du méthyl-1 naphtalène.

Si la réaction *b* en présence d'acide formique présente un caractère de généralité (ce qu'il faudra vérifier sur des exemples plus nombreux et plus divers), on devra sans doute réviser un certain nombre de données chimiques et spectrales concernant les dialines préparées dans ces conditions. D'ores et déjà dans deux des cas étudiés ici (II*a* et II*b*) certains faits rapportés sont à rectifier ([2]), ([5]).

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur quelques cétones éthyléniques obtenues par condensation Claisen à partir du furfural et de la thiophénealdéhyde.* Note de M. **Robert Pallaud** et Mlle **Françoise Delaveau**, présentée par M. Maurice Javillier.

En utilisant l'amidure de sodium, Haller et Wolf ([1]) ont préparé quelques cétones éthyléniques dérivées du furfural. Nous avons déjà décrit plusieurs composés analogues ([2]), mais l'agent de condensation était soit une solution sodique diluée, soit une solution d'éthylate de sodium dans l'alcool absolu. Dans le présent travail nous avons établi que ce dernier mode de préparation s'applique aussi bien aux furfurylidène cétones qu'aux thienylidène cétones. En outre l'étude de ces réactions nous a conduit à formuler les observations suivantes :

a. Elles s'effectuent sans difficulté; de très faibles quantités de l'agent de condensation suffisent pour déclencher la réaction, souvent exothermique.

b. Les produits obtenus cristallisent facilement dans un mélange à parties égales d'alcool éthylique et d'acétate d'éthyle. Les rendements en général sont excellents, parfois voisins de la théorie. Les solutions sulfuriques présentent des colorations rouge violet.

c. Les cétones éthyléniques ainsi obtenues accusent un empêchement stérique très notable.

d. L'hydrogénation au moyen du nickel Raney des furfurylidène cétones conduit aux alcools secondaires saturés correspondants.

([5]) Ramart-Lucas et Hoch, *Bull. Soc. Chim.*, 5, 1938, p. 860 (spectre U. V. du méthyl-1 dihydro-3.4 naphtalène).

([1]) *Comptes rendus*, 172, 1921, p. 1357; 174, 1922, p. 1469.

([2]) *Bull. Soc. Chim.*, 19, 1952 p. 741.

Nous avons préparé les corps suivants :

Furfurylidène α-naphtyl-méthylcétone $C_{17}H_{12}O_2$; P. M. 248. — Liquide jaune pâle, brunissant rapidement à la lumière, répondant aux caractéristiques suivantes : d_{16} 1,301, n_D^{16} 1,606, $É_{16\,mm}$ 204-205°; calculé %, C 82,25; H 4,83; trouvé %, C 81,92; H 5,01; Rdt : 68 %.

Furfurylidène β-naphtyl-méthylcétone $C_{17}H_{12}O_2$; P. M. 248. — Cristaux jaune paille, aisément solubles dans le benzène, l'acétate d'éthyle et le dioxane, peu solubles dans l'alcool méthylique et l'alcool éthylique. F 86°. Calculé %, C 82,25; H 4,83; trouvé %, C 81,95; H 4,80 %. Coloration rouge avec l'acide sulfurique concentré, Rdt : 85 %.

Furfurylidène para-phénylacétophénone $C_{19}H_{14}O_2$; P. M. 274. — Paillettes jaunes, peu solubles dans l'alcool à chaud, facilement solubles a froid dans le dioxane et le benzène, F 134-135° : calculé %, C 83,21; H 5,11; trouvé %, C 82,88; H 5,20, Rdt 50 %.

Furfurylidène acétothiénone $C_{11}H_8O_2S$; P. M. 204. — Cristaux jaunes, solubles dans un mélange à parties égales d'alcool éthylique et d'acétate d'éthyle, F 69-70° : calculé %, C 64,70; H 3,92; S 15,68; trouvé %, C 64,50; H 3,52; S 15,59. L'acide sulfurique donne une coloration rouge brun, Rdt 45 %.

Dithiénylidène cyclopentanone $C_{15}H_{12}OS_2$; P. M. 272. — Paillettes jaunes, solubles dans le chloroforme et l'acétate d'éthyle, peu solubles dans l'alcool méthylique, l'alcool éthylique et le tétrachlorure de carbone, F 230-231° : calculé %, C 66,17; H 4,41; S 23,53; trouvé % C 66,23; H 4,43; S 23,29. La solution sulfurique présente une coloration violette, Rdt 48 %.

Dithiénylidène cyclohexanone $C_{16}H_{14}OS_2$; P. M. 286. — Cristaux jaunes, solubles dans l'acétate d'éthyle, l'acétone et le chloroforme, F 160° : calculé %, C 67,13; H 4,89; S 22,37; trouvé %, C 67,08; H 5,01; S 21,92. Même coloration avec l'acide sulfurique, Rdt 51 %.

Dithiénylidène cycloheptanone $C_{17}H_{16}OS_2$; P. M. 300. — Cristaux jaunes brillants, très solubles dans le chloroforme et l'acétate d'éthyle, F 154° : calculé %, C 68; H 5,53; S 21,33; trouvé %, C 67,85; H 5,38; S 21,21. L'acide sulfurique concentré donne avec cette substance une coloration rouge violacé, Rdt 48 %.

Thiénylidène α naphtylméthylcétone $C_{17}H_{12}OS$; P. M. 264. — Cristaux jaune pâle, très altérables à la lumière, solubles dans l'acétate d'éthyle, le chloroforme. En présence d'acide sulfurique, on obtient une solution rouge. Calculé %, C 77,27; H 4,54; S 12,12; trouvé %, C 77,15; H 4,59; S 12,12. Rdt : 45 %.

Thiénylidène β naphtylméthylcétone $C_{17}H_{12}O_2S$; P. M. 264. — Cristaux jaunes, présentant les mêmes caractères de solubilité que la furfurylidène-naphtylméthylcétone, F 98-99°. Calculé %, C 77,27; H 4,54; S 12,12;

trouvé %, C 77,05; H 4,61; S 11,9. L'acide sulfurique concentré donne une coloration rouge foncé. Rdt : 57 %.

Thiénylidène acétothiénone $C_{11}H_8O_2S_2$; P. M. 220. — Cristaux jaune pâle, solubles dans l'acétate d'éthyle et le chloroforme, F 100-101°. Calculé %, C 60,00; H 3,63; S 30,37; trouvé %, C 60,27; H 3,61; S 29,58. La solution sulfurique est colorée en rouge brun. Rdt : 90 %.

CHIMIE INDUSTRIELLE. — *Sur les réactions primaires de la thermolyse du cyclohexène.* Note (*) de MM. **Alfred Maillard** et **Lucien Golder**, présentée par M. Louis Hackspill.

L'étude des réactions primaires de la thermolyse du cyclohexène (tétrahydrobenzène) entre 300 et 420°, sous différentes pressions, a montré que ces réactions sont freinées par une pression élevée et que leur allure dépend de la nature des substances de contact. L'acier au chrome favorise la formation d'oléfines. Quelques réactions primaires ont pu être précisées.

Le cyclohexène utilisé a été obtenu par déshydratation du cyclohexanol en présence d'acide phosphorique. Les caractéristiques du produit obtenu (redistillé) sont les suivantes : É 82-83°; n_D^{20} 1,4448; I. I. 296; voisines de celles données par les tables pour le produit pur [respectivement 83°, 1,4450 et 310 (théorique)].

Les essais ont été effectués, pour la plupart, en autoclave, en présence ou non de silicagel comme substance de contact.

La méthode par circulation de vapeurs de cyclohexène dans un tube chauffé à la température voulue ne permet pas un travail sûr. Même avec un faible débit (20 g/h et cm² de section de four), on a une dissociation complète d'une très faible partie du produit, tout le reste traversant le four sans subir de changement. Les indications suivantes ont été fournies par cette méthode de travail :

Au-dessous de 300° on n'observe d'autre transformation qu'une très légère déshydrogénation. Au-dessus de cette température il y a aussi formation d'éthane et de méthane (350°).

Les essais sous pression ont consisté à chauffer le cyclohexène en autoclave, aux températures les plus basses où la transformation est sensible. Deux autoclaves ont été utilisés, l'un en acier au carbone, l'autre en acier (V_4 A) au chrome. En opérant ainsi, tous les produits de réaction peuvent être recueillis, et il devient possible de dresser un bilan quantitatif. Les gaz sont mesurés et analysés; le liquide est fractionné et les fractions les plus importantes analysées.

(*) Séance du 9 novembre 1953.

Les principaux résultats de ces essais sont groupés dans le tableau ci-dessous, dont on peut tirer les conclusions suivantes :

1. La thermolyse est très nettement retardée par l'action de la pression; à 350° on n'observe pas encore la formation d'hydrocarbures légers et dans tout le domaine exploré on n'a pu constater la formation de méthane.

En présence de silice, lorsque la température s'élève, la quantité de produits légers diminue, celle des produits lourds augmente et le degré de non-saturation des différentes fractions diminue.

L'étude de l'influence de la substance de contact se rapporte à 420°. A cette température la silice semble être sans grande influence, tant au point de vue ordre d'importance des différentes fractions, qu'à celui de leurs degrés de non-saturation respectifs. La nature de l'acier, par contre, joue un rôle nettement plus prononcé; l'importance des différentes fractions est changée et surtout le degré de non-saturation des fractions correspondantes est d'ordre de grandeur différent : l'autoclave en acier au chrome conduit à un produit nettement moins saturé que l'autoclave en acier au carbone.

La composition de quelques-unes des fractions liquides a pu être déterminée. Voici à titre d'exemple les résultats relatifs aux fractions 80-90° et 230-240° d'un essai à 420° (autoclave acier V_4 A, sans Si_2O).

Conditions	Fractions (C°.)	Indice d'iode des fractions.	Indice de réfraction.	Importance des fractions (%).	Composition du gaz (%).
350°, autoclave acier au carbone, contact SiO_2...	80-90	284	1,4450	63	H_2 100
	90-210	230	1,4800	10,5	
	210-240	175	1,4970	10,5	
	résidu	–	–	16	
420°, autres conditions non changées..............	80-90	84	1,4375	53	H_2 40
	90-210	79	1,4800	6	C_2H_6 60
	210-240	72	1,4930	17,5	
	240-260	52	1,5106	14,5	
	résidu	–	–	9	
420°, sans SiO_2, autres conditions non changées.	80-90	70	1,4380	55,5	H_2 35
	90-210	60	1,4791	14	C_2H_6 65
	210-240	36	1,5012	22	
	résidu	–	–	8,5	
420°, autoclave acier au chrome, sans SiO_2.....	80-90	198	1,4426	62	H_2 75
	90-210	158	1,4636	7,2	C_2H_6 25
	210-230	101	1,4944	10,3	
	230-240	79	1,5001	10,3	
	résidu	–	–	10,2	

La première de ces fractions contient des oléfines (60 %) constitués en grande partie par du cyclohexène, du benzène (6 %) et du cyclo-

hexane (34 %). La fraction 230-240° est un mélange d'oléfines (25 %) et de dérivés bicycliques dont le plus important est le phénylcyclohexane (environ 65 %).

On peut donc admettre que parmi l'ensemble des réactions de la thermolyse, les suivantes sont sûres :

— déshydrogénation du cyclohexène avec formation de benzène;

— hydrogénation du cyclohexène avec formation de cyclohexane;

— combinaison du cyclohexène avec le benzène, avec formation de phénylcyclohexane.

GÉOLOGIE. — *Sur la présence, au Brésil, de roches du type « charnockite ».* Note (*) de M. **Boris Brajnikov**, transmise par M. Charles Mauguin.

Au cours de nos études géologiques dans l'État d'Espirito Santo (Brésil), nous avons pu constater la présence, en de nombreuses localités, de roches qui par leur composition minéralogique se rapprochent des charnockites, roches connues des régions les plus diverses du monde, mais jamais signalées au Brésil, du moins à notre connaissance. Nous ne pouvons affirmer l'identité des roches brésiliennes avec les charnockites classiques des Indes, par carence du matériel de comparaison, mais leur constitution minéralogique en est certainement très voisine; comme d'autre part, ce sont indubitablement des roches métamorphiques, nous avons préféré leur réserver le nom de *charnockite-gneiss*, afin d'éviter des discussions de nomenclature.

Les charnockite-gneiss se retrouvent, plus ou moins abondants, sur tout le territoire de l'État d'Espirito Santo; en outre, une excursion rapide par le bassin du rio Doce, nous a révélé leur présence dans la région du haut et moyen rio Doce (État de Minas Gerais), c'est-à-dire sur toute la largeur du Massif Côtier, tel que nous l'avons défini ([1]). Il est légitime de supposer qu'en réalité l'aire de répartition de ces roches est beaucoup plus vaste et qu'elle dépasse largement, dans le sens du méridien, les limites d'Espirito Santo. Par contre, les affleurements mêmes des charnockite-gneiss sont, en général, très réduits en dimensions : ce sont plutôt des pointements ne dépassant guère 1 km de diamètre. Toutefois, ces pointements sont souvent assez serrés les uns à côté des autres et il est possible qu'ils se rejoignent par leur base, constituant ainsi des massifs de dimensions appréciables.

L'association minéralogique fondamentale et constante est formée de plagioclases (le plus souvent à 60-65 % Ab) et d'orthose (ou de microcline),

(*) Séance du 9 novembre 1953.

([1]) B. Brajnikov, *Bull. Soc. Géol. Fr.*, 5e série, 18, 1948, p. 161.

l'un ou l'autre pouvant être dominant; de biotite et d'hypersthène. Cette dernière, rarement abondante, peut être accompagnée de clinopyroxène. Le quartz et la hornblende (généralement de teinte bleutée et fortement pléochroïque) sont fréquents, parfois abondants, mais très inconstants et peuvent manquer totalement. Le grenat, l'apatite et la magnétite (ou l'ilménite) sont des accessoires normaux. Nous estimons, que les rapports entre le plagioclase et l'orthose sont particulièrement instructifs et importants pour l'interprétation correcte du mode de formation de ces roches, et nos études pétrographiques démontrent nous semble-t-il sans ambiguïté, que l'*orthose remplace progressivement le plagioclase.* La présence de l'antiperthite dans le plagioclase (stade initial), comme celle de la microperthite dans l'orthose (stade final), ne doivent pas être interprétées comme résultant de la démixion, mais bien de la *substitution* graduelle, tous les termes de passage pouvant être observés (²).

Sur le terrain, les charnockite-gneiss sont invariablement et intimement associés aux norites (gneiss), dont la haute teneur en plagioclases (souvent voisine de 70 % en volume) les rapproche des anorthosites. En somme, les charnockite-gneiss se présentent comme un facies local des norites, là où celles-ci sont abondamment recoupées par des veines de pegmatites (à orthose).

En résumé : *les charnockite-gneiss du Brésil atlantique résultent de la granitisation* (kalification et silicification) *de roches du type norite préexistantes.* L'âge de cette granitisation ne peut encore être défini avec précision; nous admettons, jusqu'à plus ample information, qu'il se situe entre le Précambrien supérieur et le Dévonien inférieur, telles sont du moins les indications fournies par les minéraux radioactifs, possiblement liés à cette phase de granitisation.

Notre interprétation de l'origine des charnockite-gneiss du Brésil est ainsi très voisine de celles proposées par divers auteurs, et dont une revue a été donnée dans un Mémoire récent par P. Quensel (³). Nous estimons, toutefois, que pour nos roches il n'y a pas lieu de supposer des conditions exceptionnelles de métamorphisme dans des régions extrêmement profondes de l'écorce terrestre (plutométamorphisme), ainsi que le veulent de nombreux auteurs. La tendance générale qui se laisse déduire de l'étude micrographique de charnockite-gneiss n'est en aucun cas vers la contraction

(²) Il n'y a pas la place ici d'entrer dans les détails de la transformation de l'ensemble de la roche, que nous avons décrits dans un mémoire plus complet : B. BRAJNIKOV, *Matériaux pour servir à la Carte Géologique de l'État d'Espirito Santo.* V. I, 1953. Rapport sur la campagne août-septembre 1952, présenté à M. Jones dos Santos Neves, Gouverneur de l'État d'Espirito Santo (sous presse).

(³) P. QUENSEL, *Arkiv. f. Miner. och Geol,* B. 1., Nr 10, Stockholm, 1951.

du volume de la roche; tandis que le phénomène majeur, la granitisation, s'accompagne, comme tout porte à le croire, d'une augmentation du volume rocheux ([4]).

GÉOLOGIE. — *Structure de l'unité A de la zone sub-bibanique (Algérie).* Note de M. **André Caire**, transmise par M. Pierre Pruvost.

J'avais distingué, au cours de mes premières études dans la région de Mansourah ([1]), trois grandes unités de recouvrement : unité inférieure A, dépourvue de Trias; unité moyenne B, reposant sur une lame de Trias tardivement replissée; unité supérieure C, formée de Medjanien avec ou sans Sénonien, et reposant sur une surface d'érosion par l'intermédiaire d'une lame de Trias d'épaisseur irrégulière.

L'unité A, très continue d'Est en Ouest, montre un développement transversal variable. En effet, l'autochtone a subi d'importantes dislocations après le glissement de cette unité. Le soulèvement irrégulier des compartiments méridionaux (chaîne du Djebel Mansourah) a entraîné une érosion inégale du matériel allochtone. L'unité A occupe ainsi une largeur réduite au Nord du Djebel Mansourah, demi-horst limité au Nord et à l'Ouest par les failles de Mansourah Kbira et d'El Hamra ([2]), et dont la couverture, découpée à l'emporte pièce, a été érodée. A l'Ouest du Djebel Mansourah, l'unité A s'étale vers le Sud entre la faille d'El Hamra et la demi-fenêtre du Djebel Choukchot, massif sub-autochtone renversé au Sud. La largeur de l'unité A se réduit à nouveau au Nord de ce dernier massif, qui est séparé par la faille de Samma d'un vaste compartiment occidental affaissé, dans lequel le matériel allochtone a été conservé. Cet allochtone a enregistré des déformations de l'autochtone, dans la partie occidentale du bombement Kef Kherat-Djebel Choukchot-Chouf el Guiassa ([1]).

Dans le Nord de la zone sub-bibanique, des dislocations profondes ont provoqué la surrection de la chaîne des Azerou, fragment d'autochtone qui apparaît en fenêtre entre les régions des Beni Ouagag et de l'anticlinal de Mzita. Dans ces deux régions, ce sont les déformations de l'autochtone qui sont responsables de la direction aberrante (Sud-Ouest-Nord-Est à Nord-Sud) des plis superficiels.

L'unité A est formée de lames de glissement empilées, qui peuvent déborder l'une sur l'autre. L'une d'entre elles peut arriver au contact de l'autochtone, par biseautage des nappes inférieures, ou écaillage en bordure des failles profondes. D'autre part, les mouvements post-nappes ont produit localement des inversions dans l'ordre de superposition originel. C'est donc par ordre de glissement que je distinguerai les lames suivantes :

([4]) B. Brajnikov, *Inst. Tecn. Industr.*, 8, Belo Horizonte (Minas Gerais) 1949.

([1]) A. Caire, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 6, n° 1, 1951, p. 721.

([2]) A. Caire, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 1666.

1° Miocène inférieur allochtone revêtant divers faciès (en particulier le « faciès Nord » ([3]). Il affleure principalement entre la Forêt de Batite et l'Oued Krerarib, autour du Kat el Mohrtir et au Nord du Djebel Mansourah. Normalement, il est accompagné de Sénonien néritique qu'il recouvre en faible discordance. Vers le Kat el Melez, il contient des lambeaux de Sénonien glissés dans la mer miocène. Parfois, comme dans les écailles du Chouf el Guiassa, il perce la lame suivante.

2° Sénonien néritique ([1]) du type « Forêt de Mansourah », normalement recouvert, en certains points, par le Miocène à faciès Nord. Au Nador (angle Sud-Ouest de la feuille Mansourah), le Nummulitique inférieur s'intercale entre le Sénonien néritique type « Forêt de Mansourah » et le Miocène transgressif, mais on a ici un contact anormal entre Sénonien et Nummulitique. Entre la forêt de Batite et la forêt de Mansourah, les deux premières lames (Miocène et Sénonien néritique) apparaissent en demi-fenêtres, dans l'axe du bombement Forêt de Batite-Chouf el Guiassa. Dans le Selatna et au Nord du Djebel Choukchot, la seconde lame se bisaute. Elle est bien développée à l'Est de Mansourah.

3° Lame formée de Sénonien à faciès Mzita ([1]) et d'Éocène (Paléocène à Lutétien supérieur). Le contact de base, souvent difficile à déceler, est localement souligné par des cristaux de gypse. Cette lame comprend tous les affleurements éocènes (Suessonien) indiqués par J. Savornin sur la feuille de Mansourah, exceptés ceux du Nador, du massif d'Harraza et peut-être ceux des Azerou. Cet Éocène montre des variations de faciès qui seront précisées ailleurs. Le Sénonien terminal est seul représenté sur la feuille Mansourah, alors que le Maestrichtien et le Campanien apparaissent dans la même unité sur la feuille Bordj bou Arréridj. Dans l'angle Sud-Ouest de la feuille Mansourah, cette lame se divise à son tour en trois écailles, caractérisées par trois faciès distincts de l'Éocène.

4° Sénonien à faciès Mzita formant une lame septentrionale, irrégulièrement recouverte par les unités B et C et contenant localement du Trias. Sa mise en place est antérieure au déversement de la chaîne des Biban vers le Sud. Cette lame est affectée de plis obliques de part et d'autre de la chaîne des Azerou. Elle est distincte de l'unité B qui s'est écoulée après le glissement de la chaîne des Biban. En effet, l'unité B, comprenant des marnes sénoniennes à boules jaunes, repose au Nord sur le Sénonien redressé de la chaîne des Biban. Dans l'histoire des nappes sud-telliennes, il faut donc l'associer à la nappe medjanienne, qui a glissé par-dessus la chaîne des Biban.

([3]) L. Glangeaud, A. Ayme, A. Caire, M. Mattauer et P. Muraour, *XIXe Congrès géologique international, Mon. rég.* (I), n° 25, 1952, p. 96.

GÉOLOGIE. — *Signification morphologique et stratigraphique des cailloutis pontiens de Bou-Naha (feuilles de Ménerville et Tizi-Ouzou).* Note de MM. **Louis Glangeaud** et **Pierre Muraour**, transmise par M. Pierre Pruvost.

Sous le nom de poudingues de « Dra Rahmane », la feuille de Tizi-Ouzou (Algérie), figure, dans sa partie nord, des affleurements de poudingues considérés par Ficheur comme d'âge miocène supérieur. Nous avons découvert, sur la feuille de Ménerville, à Bou-Naha, le prolongement occidental d'un des affleurements de la feuille de Tizi-Ouzou. Il est ici en contact avec des argiles non figurées sur la carte qui ont fourni à l'un de nous (P. M.) une macro et microfaune d'âge pliocène inférieur. A Dra Rahmane, les poudingues apparaissant *au-dessous de l'éruptif* du massif de Djinet sont incontestablement antémiocènes, d'après les travaux de l'un de nous ([1]). A Bou-Naha, ils sont *au-dessus de la série éruptive.* Il existe donc trois niveaux de poudingues, l'un antémiocène (Dra Rahmane), et deux d'âge miocène (poudingue burdigalien et poudingue de Bou-Naha).

Des levers au 1/20 000e sur des photos d'avion nous ont permis de définir les conditions de dépôt et relations stratigraphiques des cailloutis de Bou-Naha. Ils remplissent, au Nord de l'affleurement, dans l'oued El Moussa, un canyon étroit, à parois verticales, creusé dans l'éruptif de Djinet, depuis l'altitude d'environ 100 m jusqu'à la cote 225. L'épaisseur de cette formation serait, ici, d'au moins 100 m. A la base, elle contient des galets et des blocs à angles arrondis pouvant dépasser 1 m de côté. Les blocs sont formés de granites, de gneiss, de grès numidiens, de poudingues nummulitiques. Les galets offrent en plus des débris de schistes métamorphiques et de calcaires liasiques. En s'élevant vers le sommet de la série, la grosseur des galets toujours de même nature tend à diminuer. Vers la partie inférieure, les galets sont cimentés par un sable calcaire jaune qui est, soit d'origine marine, soit formé par des sédiments marins miocènes remaniés. La série se termine par une couche de 1,50 m de sables éoliens, assez purs. Elle est couronnée par une formation continentale constituée presque uniquement par des éboulis de roches éruptives tertiaires, provenant du massif de Djinet et réunis par un ciment ferrugineux.

Au Sud-Est, cette formation est recouverte par une croûte ferrugineuse d'origine continentale, qui coupe obliquement les strates de cailloutis sous un angle de 10 à 30°. Tout cet ensemble est surmonté directement par des argiles bleues du Pliocène inférieur, sans poudingue de base.

([1]) P. Muraour, *XIXe Congrès géol. intern. d'Alger*, Monogr. n° 25, p. 74.

Les cailloutis de Bou-Naha appartiennent donc à un important cycle d'érosion et de remblaiement, antérieur au Plaisancien. Ils paraissent d'autre part postérieurs au Miocène inférieur d'après leurs relations avec celui-ci sur la feuille de Tizi-Ouzou. On peut donc leur attribuer un âge miocène supérieur (Pontien) très probable. Ils ont remblayé une vallée jeune, qui, au moins durant la première partie de leur formation, a pu devenir sous-marine. A la fin de la formation de Bou-Naha, toute la région était émergée. La transgression de la mer pliocène dut être très rapide, puisque les argiles bleues du Pliocène reposent directement sur la croûte supérieure recouvrant les cailloutis. Le Pontien et le Pliocène inférieur buttent par failles contre les séries éruptives de Djinet.

Toute la partie Nord des Kabylies a été érodée entre le Miocène inférieur et le Pontien. Les vallées jeunes qui se creusaient près de la côte devaient dépasser, au Nord, les limites de la mer actuelle. La nature et la grosseur des galets et des blocs montrent que, pendant ce cycle, s'est produit une surrection importante des chaînes kabyles primaires et secondaires. Des dragées de quartz blanc et quelquefois rose constituent une partie importante des cailloutis de Bou-Naha. Une importante couverture permienne du type verrucano devait exister au Nord de la chaîne calcaire avant le Pontien. On pourrait aussi supposer que les cailloutis proviennent d'une chaîne hypothétique qui aurait été située au Nord de la côte actuelle, mais cette hypothèse est infirmée par la nature et la répartition des galets.

L'un de nous (L. G.) a découvert en plusieurs points du massif éruptif de Djinet, près de M. Kercha et au Sud du signal Djenane, des galets de gneiss, de granite et de roches métamorphiques identiques à ceux des cailloutis de Bou-Naha. L'existence de blocs de cette nature, ayant 50 cm de côté, observés en place sous des éboulis consolidés, au Nord de M. Kercha exclut l'hypothèse d'un transport humain. Le long de la cote, les terrasses quaternaires au Nord de la feuille de Ménerville contiennent des dragées du type Bou-Naha.

On peut donc penser qu'une érosion ponto-pliocène, postérieure aux cailloutis et antérieure aux argiles plaisanciennes, a fait disparaître ces formations sur une grande partie de la région, sauf en ce point. Elles n'ont été conservées à Bou-Naha que grâce à la présence locale d'une vallée antépliocène remblayée et à des failles.

L'aspect de la croûte ferrugineuse de Bou-Naha, reposant sur les cailloutis érodés et antérieurs au Plaisancien, est en faveur de cette hypothèse.

De plus, dans le prolongement de cette croûte, des surfaces rubéfiées et aplanies s'étendent sur le massif éruptif. Elles correspondraient à la phase d'aplanissement contemporaine de la fin des cailloutis. Ces phénomènes morphologiques (érosion antépontienne et aplanissement ponto-

pliocène) avaient laissé des reliefs. La mer pliocène se serait alors avancée sur une surface de la fin du pontien ayant une topographie préexistante assez complexe, comme l'ont montré les travaux de M. Aymé sur le Sahel d'Alger. Cette surface ainsi que les dépôts pliocènes ont été ensuite déformés par les plissements post-astiens (L. Gl., 1927 et sq.).

Si l'on n'avait pas trouvé au-dessus de ces cailloutis, des argiles plaisanciennes, ils auraient été attribués à une terrasse quaternaire de 100 m. Ces faits expliquent pourquoi il a été difficile jusqu'à présent de reconnaître les formations continentales d'âge miocène supérieur de la région littorale. Il est probable qu'il en existe en d'autres points de la côte algéroise.

GÉOLOGIE. — *Sur la tectonique des bordures orientale et méridionale du massif du Pelvoux.* Note (*) de M. **Paul Gidon**, transmise par M. Léon Moret.

Le massif cristallin du Pelvoux est recouvert à l'Est et au Sud par des séries d'écailles empilées les unes sur les autres, et dont la continuité a pu être précisée.

L'étude de cette tectonique, à laquelle je me suis attaché depuis 1948, m'a fourni des résultats nouveaux, qui feront l'objet d'un Mémoire dont la préparation est actuellement très avancée. J'ai fondé cette étude sur la recherche des affleurements sédimentaires inclus dans les terrains cristallins, ce qui m'a permis de découvrir une structure en écailles cristallines superposées, remarquablement développée.

Il me plaît de constater que cette même question a été reprise par M. P. Bellair (1) avec une méthode que j'ai négligée : l'étude pétrographique des terrains cristallins. Il est certain qu'une telle méthode peut fournir des renseignements précieux. C'est ainsi que l'identité du cristallin des boutonnières de Dourmillouse et de Salce, et de celui de la lame cristalline de la croix de Ciboui et de ses prolongements Nord; la différence fondamentale entre ce cristallin et le granite du Combeynot, viennent confirmer remarquablement mes idées sur la tectonique de cette région.

Comme P. Bellair, je suis convaincu que la base cristalline de la zone des Aiguilles d'Arves se poursuit par le cristallin de Dourmillouse. Cependant, dans une Note récente, J. Vernet et moi-même (2) avons montré qu'une autre écaille prenait naissance sur la rive gauche du haut Drac de Champoléon, bien au-dessous du col des Bouchiers. Or cette écaille, j'en ai eu confirmation depuis, n'est rien d'autre que la lame de

(*) Séance du 9 novembre 1953.

(1) *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 739.

(2) *C. R. Somm. Soc. Géol. Fr.*, 3 novembre 1952.

Meollion. Cette dernière n'appartient donc pas, comme le voudrait P. Bellair, à la même unité tectonique que l'écaille du Peyron des Claux-Croix de Ciboui.

En fait, il s'agit là de deux écailles enracinées latéralement près le col des Bouchiers, où leur chevauchement devient nul sur le cristallin autochtone. L'écaille Nord augmente vers le Nord son amplitude de chevauchement, tandis que cette amplitude s'accroît vers le Sud-Ouest en ce qui concerne l'écaille de Meollion. Toutes deux ont pivoté autour d'une charnière verticale proche du col des Bouchiers.

La différence des cristallins du Combeynot et de l'écaille de base de la zone des Aiguilles d'Arves s'explique facilement, car le levé des terrains sédimentaires séparant cette écaille du massif cristallin ma montré l'impossibilité d'une continuité entre elle et le Massif du Combeynot. Ce dernier se rattache en fait à une unité plus interne par rapport au massif et qu'avec J. Debelmas (3) nous avons nommée écaille de l'Eychauda. Il n'appartient donc pas à la base charriée de la zone des Aiguilles d'Arves.

La présence de Lias à Bélemnites et de mélaphyres (en éboulis) sur la rive droite du vallon de la Selle m'était connue, et en outre j'avais trouvé en place les mélaphyres avec des dolomies du Trias. Mais ces affleurements forment ici, malgré la lame cristalline broyée qui les en sépare, la base du Nummulitique. Il y a là des complications tectoniques que j'ai pu débrouiller, mais qui ne sauraient trouver place dans une courte Note. Il ne s'agit donc pas du prolongement des synclinaux de Rascrouset ou du col des Bouchiers.

Par contre j'adopte les idées de J. Vernet qui fait passer le synclinal col des Bouchiers-Rascrouset par la brèche de l'Amirée Bruyère. J'ai pu en effet suivre les affleurements sédimentaires depuis cette brèche, à travers les pentes Nord des crêtes de Malamort, jusqu'au voisinage immédiat d'Entre les Aigues. La présence d'une « cicatrice intracristalline » dans le vallon de la Selle, non plus que « l'absence de vrai gradin de confluence, alors que toute la morphologie le suggère », ne sauraient prévaloir contre le fait que le synclinal rempli de sédimentaire peut être suivi à peu près de bout en bout.

Outre ces écailles du Peyron des Claux-Croix de Ciboui, de Meollion et de l'Eychauda, il m'a été possible de définir avec certitude deux écailles superposées dans le versant Nord de la Meije (4); un groupe d'écailles superposées à celles du Peyron des Claux à l'Yret; une écaille sous-jacente aux crêtes du massif de Séguret Foran, dominant la vallée d'Ailefroide et participant à la structure du Pelvoux lui-même : une écaille entrant

(3) *Comptes rendus*, 231, 1950, p. 495.
(4) *Travaux Lab. Géol. Univ. Grenoble*, 30, 1952, p. 127 à 133.

dans la constitution des chaînons qui rayonnent autour de la pointe de Verdonne et notamment vers le Sirac; enfin de nombreuses esquilles de moindre importance. Toutes sont soulignées par l'intercalation de lames sédimentaires entre les masses cristallines superposées, et beaucoup de ces lames sédimentaires ont le caractère de synclinaux fermés et inapparents [5].

Il m'est bien entendu impossible de développer ici les conséquences paléogéographiques, tectoniques et orogéniques que m'ont suggéré cette étude. Une idée ressort cependant immédiatement, c'est la grande relativité de la notion d'autochtonie du Nummulitique de couverture. C'est là, je crois, ce qu'a voulu dire P. Bellair en affirmant que « nulle part le Nummulitique n'est transgressif sur le Haut Massif cristallin ».

GÉOGRAPHIE PHYSIQUE. — *Sur les terrasses d'abrasion marine de la région de Lattaquié (Syrie).* Note de M. **Étienne de Vaumas**, présentée par M. Emmanuel de Margerie.

La côte syrienne présente du Nahr el Qandil au Nahr el Kebir septentrional, soit sur une trentaine de kilomètres de longueur, de beaux phénomènes d'abrasion marine anciens.

1. *Du Nahr el Qandil au lieu-dit « Karakol »*, on peut observer sur 6 km un magnifique ensemble de terrasses et de falaises, parfaitement continues.

Au-dessus de la falaise qui borde actuellement la mer et qui mesure de 7 à 14 m de hauteur, s'étend une première terrasse, limitée à l'amont par une falaise morte dont la base est à 20 m d'altitude. Au-dessus de cette falaise, une seconde terrasse se développe parallèlement à la première et bute comme elle contre une falaise morte; la base de celle-ci est à 60 m près du village de Borj Islam, à 70 m au Nord du village de Slayeb, à 80 m au Nord de celui de Dekaka. Il n'y a donc aucun doute que cette terrasse est affectée d'un relèvement longitudinal du Sud-Ouest vers le Nord-Est, relèvement qui ne peut être dû qu'à des mouvements orogéniques postérieurs à sa formation. Une suite de très larges replats dominent cette seconde terrasse; ils montent de 80 m environ au Sud-Ouest à 100, 110 et même 120 m au Nord-Est; ils manifestent par conséquent une déformation semblable quoique plus forte que celle de la terrasse précédente; cependant comme ces replats ne sont pas bordés ordinairement à l'amont par une falaise morte, il est difficile d'affirmer à coup sûr qu'il s'agit là d'une ancienne terrasse.

---

(5) *Comptes rendus*, **233**, 1951, p. 1404; *Trav. Lab. Géol. Univ. Grenoble*, **29**, 1952, *C. R. Somm. Soc. Géol. Fr.*, 3 novembre 1952.

2. *Dans la plaine traversée par la route de Lattaquié à Antioche*, une terrasse d'abrasion marine est très nettement visible de part et d'autre de Minet el Beïda (l'ancien port de Ras Shamra), au promontoire de Ras ibn Héni, de même que dans les vergers du lieu-dit « Ech Chiara ». Elle s'y trouve à une dizaine de mètres de hauteur. C'est elle qui, recouverte par des alluvions et au Nord-Est par d'abondants dépôts de ramlé, doit former toute la plaine qui s'étend sur 4 ou 5 km de largeur de la mer jusqu'à la route Lattaquié-Antioche.

A l'Est de cette route, une falaise morte se suit sur 8 km environ depuis le village de Zekeskanié jusqu'aux approches de celui de Kirsana. Sa base, fortement remblayée, n'est pas observable. Une très belle terrasse qui atteint parfois 1 km de large, s'étend au-dessus; du village de Kanjra jusqu'à celui de Kirsana, elle est limitée à l'amont (sur 4,5 km de longueur) par une falaise morte dont la base est à 80 m. Au Nord-Est de Kirsana, un nouveau fragment de terrasse s'étale très largement de l'Ouadi el Arish au Nahr el Arab; il est bordé à l'amont et à l'aval par des falaises mortes, la base de la falaise supérieure se trouvant à 120 m; cette terrasse est donc beaucoup plus élevée que la précédente et en est très vraisemblablement distincte bien qu'elle se situe dans son prolongement immédiat.

3. *Le promontoire de Lattaquié* est bordé du côté de la mer, c'est-à-dire à l'Ouest, au Sud et à l'Est par une falaise vive. Il est nivelé sur presque toute sa surface par une terrasse très plane au milieu de laquelle se trouve sauvegardée cependant une longue épine rocheuse d'orientation Nord-Sud; la base de celle-ci, qui correspond à la falaise amont de la terrasse précédente, en donne donc très exactement le niveau. Or le pied de cette falaise est à 30 m au Sud et à 40 m au Nord; il montre par conséquent un relèvement longitudinal qui prouve que la terrasse a été déformée postérieurement à son abrasion.

4. *Conclusions*. — La région de Lattaquié montre que, depuis le début du Quaternaire, la mer y a reculé de 6 à 9 km après y avoir sculpté des formes qui gardent encore en général une très grande fraîcheur.

Dans deux cas, des déformations de terrasses sont nettement observables. Elles prouvent que l'orogénèse des grands massifs syriens s'est prolongée jusqu'en plein Quaternaire comme c'était déjà le cas au Liban (1).

Étant donnée l'existence de ces déformations, il est difficile de déterminer exactement le nombre de niveaux qui ont pris naissance à cette époque.

---

(1) E. de VAUMAS, *Comptes rendus*, **223**, 1946, p. 150. *Publications techniques et scientifiques de l'École française d'ingénieurs de Beyrouth*, n° **11**, 37 pages, 3 figures; *Bulletin de la Société royale de géographie d'Égypte*, **22**, p. 21-85, 3 figures, 11 planches photographiques, 3 cartes 1/100 000e en pochette.

Trois d'entre eux semblent cependant certains : le premier, limité actuellement à 20 m d'altitude; le deuxième, à 60/80 m; le troisième enfin, à 90/120 m.

OCÉANOGRAPHIE. — *Sur un mode de cheminement littoral par migration lente de rides obliques ou perpendiculaires.* Note (*) de M[lle] **Solange Vernhet**, transmise par M. Pierre Pruvost.

Au large du talus de déferlement, le cheminement littoral peut s'effectuer par migration lente d'éléments *parallèles ou perpendiculaires à la direction des lames* suivant un mécanisme analogue à celui de la progression des dunes sous l'action du vent ou des ripple-marks sous l'effet d'un courant.

En différents points des côtes languedociennes, les rides sous-marines littorales ont une allure festonnée, se rapprochant et s'éloignant alternativement de la côte. A chacun des points de contact la morphologie est dissymétrique. Du côté où le rivage forme un angle obtus avec la direction des lames (*fig.* 1 A) le raccord de la ride avec les fonds se fait en pente douce et est en quelque sorte indécis. Du côté opposé (*fig.* 1 B)

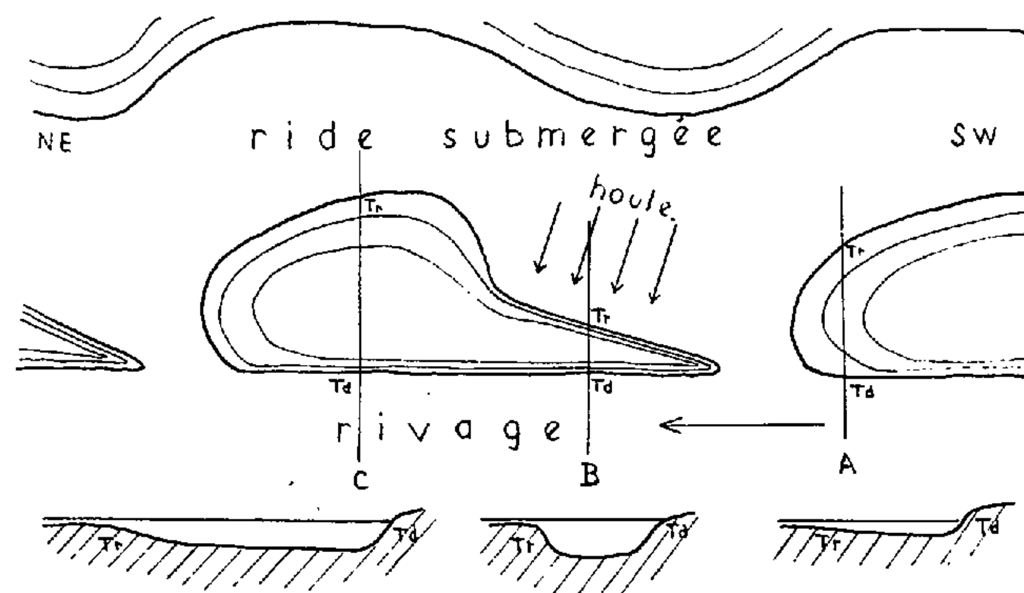


Fig. 1. — Flèches obliques au rivage. — Td, talus de déferlement; Tr, talus de la ride.

la ride est limitée par un talus raide (Tr) faisant face au talus de déferlement, rigoureusement parallèle à la direction des vagues (obliques au rivage), bien net sur plusieurs dizaines de mètres, mais s'atténuant peu à peu au fur et à mesure que la ride s'écarte du rivage. L'observation à la lunette de plongée permet de constater que les grains de sable du sommet de la ride poussés par les vagues viennent peu à peu glisser sur le talus Tr comme sur le versant sous le vent d'une dune, en sorte que celui-ci (et avec lui toute la structure) progresse parallèlement à lui-même le long du rivage

(*) Séance du 9 novembre 1953.

(dans la direction AB). Lors des observations on pouvait également noter l'existence d'un courant résultant du déferlement, parallèle à la côte, d'une vitesse moyenne comprise entre 10 et 20 cm/s, surtout sensible au point de raccord de la ride avec le rivage. Les débris de posidonies et d'algues entraînés venaient s'accumuler dans une zone abritée au pied du talus Tr. Bien que faible ce courant entraînait évidemment les grains mis en suspension par l'agitation due aux lames. Le point d'origine du talus Tr se trouvant nettement marqué par le début de la zone d'accumulation des débris de végétaux, j'ai pu évaluer la vitesse de déplacement de l'ensemble. Par faible brise elle est de 20 à 40 cm/h. L'individualité de la ride est d'ailleurs marquée par une couleur plus claire du sable en mouvement.

J'ai observé des phénomènes analogues sur les rives de l'étang de Leucate, ainsi que dans la région de hauts-fonds s'étendant à l'Est du Grau-du-Roi. Dans l'étang de Leucate, les grandes flèches qui se détachent du cordon littoral sont orientées sensiblement Nord-Est-Sud-Ouest (le point de raccord au rivage étant au Nord-Est). Lors de l'observation, la plus septentrionale de ces formations présentait, du côté étang, une série de petites

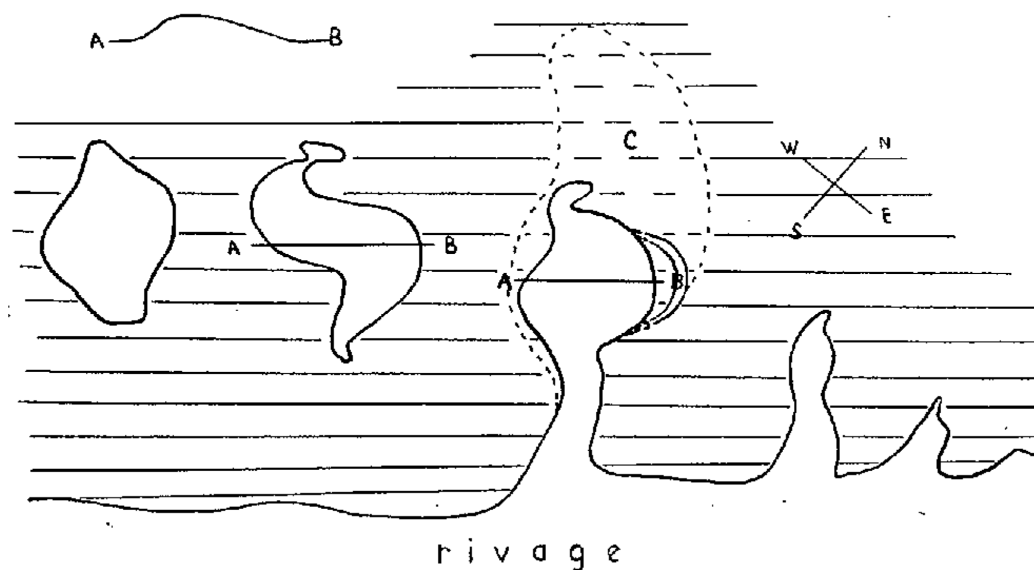


Fig. 2. — Flèche de l'étang de Leucate. — C, partie de la flèche immergée; AB, coupe transversale.

flèches secondaires, perpendiculaires au rivage, dissymétriques et progressant sous l'effet d'un léger clapôt de Nord-Est, suivant un mécanisme voisin de celui qui a été décrit. D'abord courtes et rattachées au rivage, elles s'allongeaient, puis finissaient par se détacher complètement de la côte pour former, en avant de celle-ci, un nouveau cordon littoral discontinu (*fig.* 2). Près du Grau-du-Roi j'ai constaté, par forte mer du Nord-Ouest, que la ride sous-marine littorale parallèle à la côte donnait naissance à des langues sableuses allongées perpendiculairement aux vagues qui s'individualisaient et progressaient vers la côte au fur et à mesure que le sable était transporté, surtout latéralement, par l'action des vagues et venait s'accumuler à leur extrémité (*fig.* 3). En raison de la trajectoire

suivie par chacun des éléments, le phénomène impliquait à la fois un apport au rivage et un transfert en direction Sud-Sud-Est.

Il apparaît donc que les transferts littoraux dus aux vagues peuvent s'effectuer par migration d'éléments organisés de grande taille, trans-

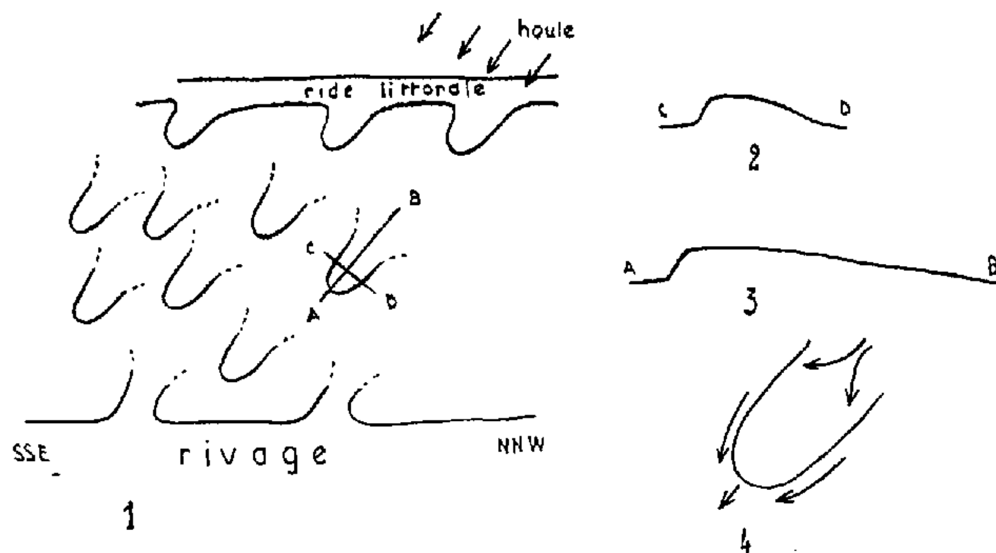


Fig. 3. — 1, formations observées au Grau-du-Roi; 2, coupe transversale d'une langue sableuse; 3, coupe longitudinale d'une langue sableuse; 4, transfert du sable sur une langue sableuse.

versaux ou longitudinaux, qui se déplacent suivant des mécanismes analogues à ceux de la progression dunaire. Ce mécanisme est à rapprocher de la progression des ripple-marks géants observés dans certains chenaux, ou de certains transferts d'estran dus aux courants dans les mers à marées [1].

PHYSIQUE ATMOSPHÉRIQUE. — *Mesure directe du gradient de l'humidité.* Note (*) de M. **Mustapha Elnesr**, présentée par M. Pierre Lejay.

Le gradient vertical de l'humidité dans la basse atmosphère joue un rôle important dans la propagation des hyperfréquences. Aussi nous avons construit un appareil pour sa mesure directe, basée sur l'équation approchée du thermomètre humide :

$$r = r_h - \frac{c_p}{L}(T - T_h) \qquad (1)$$

où r est le rapport de mélange à la température T, r_h le rapport de mélange saturé à la température humide T_h, c_p/L le rapport de la chaleur spécifique à pression constante à la chaleur latente de vaporisation à T_h.

Négligeant la variation de c_p/L, le gradient de l'humidité peut prendre la forme

$$\Delta r = \Delta r_h - \frac{c_p}{L}\Delta T + \frac{c_p}{L}\Delta T_h \qquad (2)$$

(1) Minikin, *Coast erosion and protection*, Chap. VII, p. 95.

(*) Séance du 9 novembre 1953.

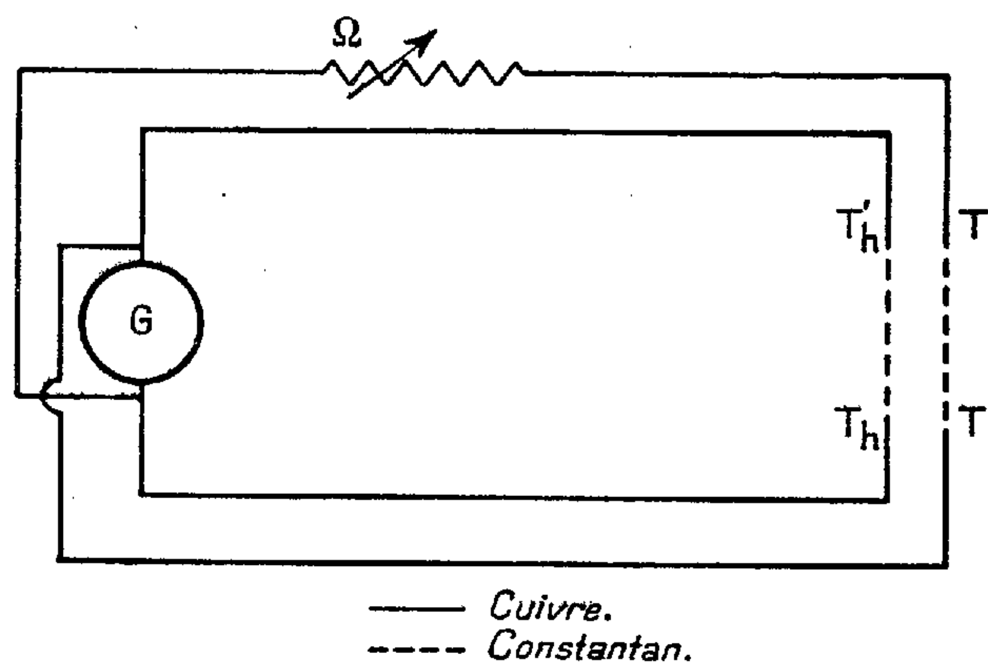
où Δr_h, ΔT, ΔT_h sont les gradients respectifs de r_h, T et T_h. Pour un petit intervalle ΔT_h centré autour de T_h et pour une pression donnée (peu différente de celle du niveau de la mer), r_h varie linéairement avec T_h

$$(3)\qquad \Delta r_h = m\,\Delta T_h$$

où m est la constante de proportionnalité fonction de T_h

$$(4)\qquad \Delta r = \left(m + \frac{c_p}{L}\right)\Delta T_h - \frac{c_p}{L}\Delta T$$

Le circuit électrique correspondant à (4) est représenté sur la figure où (T, T′) et (T_h, T'_h) sont deux couples thermoélectriques identiques en cuivre-constantan, de même résistance R. Tandis que le premier mesure ΔT entre deux points, le deuxième mesure ΔT_h entre les mêmes points, Ω est une



résistance réglable qui varie avec la température $\overline{T}_h$ moyenne et qui permet d'établir aux bornes du galvanomètre G une fraction de la f. e. m. d'origine thermoélectrique produite dans le couple (T, T′) de façon que le courant galvanométrique donné par

$$(5)\qquad i = \frac{\alpha}{(R+\Omega)R + G(2R+\Omega)}[(R+\Omega)\Delta T_h - R\,\Delta T]$$

soit directement proportionnel à Δr donné par (4), c'est-à-dire que

$$(6)\qquad \Omega = R\frac{mL}{c_p}.$$

La variation de Ω/R avec T_h est indiquée dans le tableau suivant :

$\overline{T}_h$ (°C)	8	12	16	20
$\frac{\Omega}{R}$	1,11	1,40	1,76	2,19

En déterminant $\overline{T}_h$ à l'avance pour chaque mesure de Δr et en réglant Ω, Δr prend la forme

$$(7)\qquad \Delta r = \frac{1}{\alpha}\left(2\frac{c_p}{L} + m\right)(R_c + G)i,$$

où α est la f. é. m. par °C pour les métaux des thermocouples, et R_c la résistance extérieure de l'appareil, qui, pour l'amortissement critique, doit égaler la résistance critique du galvanomètre.

Une erreur de $\pm 1°$C dans la détermination de T_h cause une erreur de 4 % environ sur le gradient de l'humidité pour $5 < T_h < 20°$C.

La construction de l'appareil tient compte surtout :

a. du choix des diamètres des fils formant les thermocouples, ainsi que de la largeur de la mousseline recouvrant le thermomètre humide. Il faut en effet obtenir une dépression maximum de celui-ci;

b. de la suppression de l'effet de rayonnement atmosphérique;

c. de la suppression de l'effet électrochimique dans les thermocouples dont nous donnerons le détail dans un autre Recueil.

L'appareil a été expérimenté en plein air à la Station Scientifique du Val-Joyeux. On a mesuré Δr entre deux points placés verticalement à 90 cm l'un de l'autre, le plus bas étant à 5 cm du sol. Les résultats de huit expériences de comparaison, effectuées pendant une période de stabilité de l'atmosphère, entre les indications de l'appareil et les valeurs de Δr données par le calcul (à partir de ΔT et ΔT_h mesurés en même temps) sont les suivants :

	Appareil.	Calcul.
Δr moyen (g/Kg)	0,109 ± 0,012	0110 ± 0,012

Une variante de l'appareil consiste à réaliser un réglage de Ω une fois pour toutes et à utiliser un facteur de correction convenable.

BIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Réaction du gamétophore de* Funaria hygrometrica *au 2.4-dichlorophénoxyacétate de sodium employé en pulvérisation.* Note (*) de Mme **Lucie Kofler**, transmise par M. René de Litardière.

Hypertrophie des cellules non adultes de tous les organes, particulièrement marquée pour le pied des anthéridies et des archégones et pour le réceptacle femelle. La reprise de croissance normale des plantes se fait par des innovations partant de la tige ou du réceptacle femelle.

Nous avons pulvérisé une solution aqueuse de 2.4-dichlorophénoxyacétate de sodium à la concentration de 10^{-4} sur des gazons de *Funaria hygrometrica*, en utilisant environ 5 cm³ de liquide par déci-

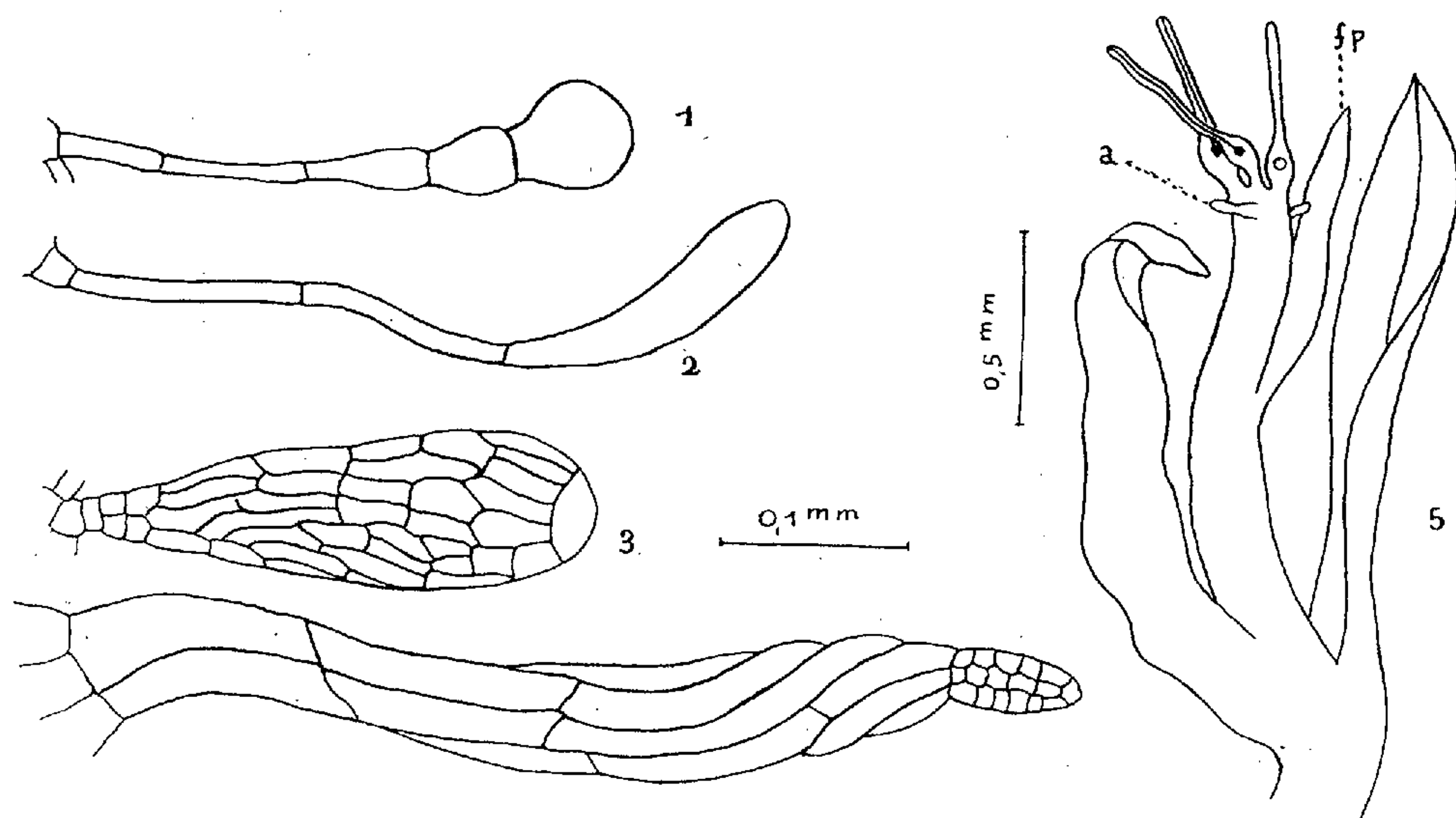
(*) Séance du 9 novembre 1953.

mètre carré. Les colonies de Mousses ont été choisies plus ou moins évoluées, de façon à traiter les gamétophores à divers stades de développement, depuis les tiges végétatives jusqu'aux tiges porteuses de jeunes sporogones.

Les cellules adultes ne semblent pas modifiées par le traitement. Les parties jeunes des divers organes présentent des déformations dues à une hypertrophie cellulaire. Celle-ci s'accompagne d'une forte augmentation de turgescence, d'une régression des chloroplastes et, par la suite, d'un brunissement de la membrane.

Les phénomènes observés sont les suivants :

Feuilles. — Torsions diverses des très jeunes feuilles qui s'hypertrophient dans leur ensemble; épinastie des feuilles plus grandes dont la base seule réagit, les cellules pouvant atteindre deux fois la longueur des cellules adultes normales correspondantes tandis que la largeur est peu augmentée.



1, paraphyse normale; 2, paraphyse hypertrophiée; 3, anthéridie normale mûre; 4, jeune anthéridie hypertrophiée, 12 jours après la pulvérisation; 5, apex femelle hypertrophié, 20 jours après la pulvérisation : *a*, jeune archégone dont le pied a un peu réagi; *fp*, feuille périchétiale interne hypertrophiée.

Tiges. — Allongement (sans épaississement) des jeunes entre-nœuds qui deviennent sinueux. Cet allongement est particulièrement marqué chez les rameaux encore très petits au moment de la pulvérisation. Pour les bourgeons au repos, constitués par quelques cellules, il n'y a pas d'allongement hypertrophique, mais on constate parfois un début de prolifération cellulaire qui donne une petite colonne cylindrique comparable aux gamétophores obtenus par culture sur milieu renfermant

du 2.4-D (¹). Les points végétatifs des tiges et rameaux s'arrêtent de fonctionner normalement et peuvent produire quelques cellules arrondies, peut-être à la suite de divisions cellulaires, comme pour les bourgeons.

Réceptacles et organes reproducteurs. — Réaction très forte du pied (et sans doute aussi de la base) de jeunes anthéridies et d'archégones jeunes ou mûrs. Les cellules s'élargissent et surtout s'allongent beaucoup (jusqu'à dix fois la longueur des cellules normales de pied, qui sont petites et isodiamétriques). Dans quelques cas on peut déceler aussi un allongement anormal des paraphyses des corbeilles mâles, ainsi que la production, à la périphérie des corbeilles, de petits organes hypertrophiés mais qui verdissent intensément, et qui sont sans doute de jeunes anthéridies peu reconnaissables. Tandis que les apex mâles âgés ne réagissent plus, les réceptacles femelles porteurs d'archégones mûrs ou fécondés peuvent parfois subir une élongation notable qui soulève ces derniers au-dessus des feuilles périchétiales. Ceci est à rapprocher du fait que, dans l'évolution normale, seuls les apex femelles sont appelés à entrer tardivement en activité pour former la vaginule.

Les sporophytes, à tous stades, paraissent insensibles au traitement. Cependant les jeunes, portés par une tige qui a réagi, ne se développent pas, bien qu'ils restent longtemps vivants.

Les organes ayant réagi ne reprennent pas leur évolution normale et beaucoup des cellules hypertrophiées meurent. Des rhizoïdes, en nombre variable, naissent sur les tiges (y compris aux dépens des cellules de l'apex), sur les réceptacles, sur les feuilles. La reprise de croissance se fait par des innovations qui, au début, ont un aspect étiolé. Elles ont pour origine des bourgeons préexistant sur les tiges, mais aussi, assez fréquemment, des bourgeons formés dans les réceptacles femelles. Dans ce dernier cas, on trouve parfois un archégone porté latéralement par la tige de l'innovation. Ces rameaux différencient rapidement des involucres mâles ou femelles et, un mois après le traitement, les rameaux nouveaux ont reconstitué un nouveau gazon de mousse qui masque les parties anciennes.

CHIMIE VÉGÉTALE. — *Sur l'existence dans les graines de moutarde noire, de colza et de navette d'un enzyme possédant une action destructrice sur les sénevols.* Note de M. **Émile André** et Mlle **Marie Carbouères**, présentée par M. Marcel Delépine.

La découverte du ferment « myrosine » qui décompose les glucosides à sénevols, remonte à 1840 (¹). Des glucosides de ce groupe ont été trouvés

(¹) L. Kofler, *Comptes rendus*, **232**, 1951, p. 1958.

(¹) *J. de Pharm.*, [2], **26**, 1840, p. 39 à 48.

dans diverses plantes; les sénevols dégagés peuvent être différents mais on admet que le ferment qui les décompose est toujours le même.

En 1911, Brioux (²) a constaté le premier que les graines de colza broyées et mises à macérer dans l'eau dégagent des quantités de crotonyl-sénevol qui diminuent à mesure que la durée du temps de macération se prolonge. Brioux attribua cette particularité à une fermentation microbienne et crut en apporter la preuve en ajoutant, dès le début, un antiseptique (fluorure de sodium) à la bouillie mise à macérer. La destruction du sénevol fut atténuée, mais non supprimée.

En 1912 Raquet (³) a montré que les graines de moutarde noire, traitées exactement de même, se comportent comme les graines de colza.

Au cours de ces dernières années, nous avons observé en préparant les essences de colza et de navette, certains faits qui nous ont amenés à penser que la myrosine des graines de moutarde blanche diffère de celle des graines de moutarde noire, de colza et de navette, parce qu'elle ne possède aucune action destructrice sur les sénevols. Pour en établir la preuve nous avons imaginé et réalisé les expériences suivantes :

1° Des graines de moutarde noire, de colza et de navette ont été broyées et délayées dans de l'eau. La bouillie claire obtenue, a été abandonnée à elle-même pendant des temps dont la durée a été prolongée progressivement de 30 mn à 24 h. On a procédé ensuite à la distillation de l'essence et à son dosage par la méthode argentimétrique de Gadamer.

2° Les mêmes expériences ont été refaites mais on a délayé les graines broyées dans de l'eau bouillante qui a détruit la myrosine. On a laissé refroidir jusqu'à vers 40° et l'on a ajouté de la poudre de graines de moutarde blanche dans la proportion de 1/10ᵉ de la substance mise en œuvre, dans le but de remplacer la myrosine détruite. On a opéré ensuite exactement comme dans la première série d'expériences. Notons en passant que l'essence de moutarde blanche est constituée par du paraoxybenzylsénevol qui n'est pas entraînable à la distillation avec la vapeur d'eau. Les résultats de cette double série d'essais figurent dans le tableau suivant.

Les données numériques indiquées ci-après permettent de tirer les conclusions suivantes : en premier lieu la myrosine des graines de moutarde noire, de colza et de navette détruit partiellement les sénevols formés. Un dosage d'allylsénevol dans les graines de moutarde noire ne donne plus, après 24 h de macération que la moitié de la quantité obtenue après une durée de macération d'une heure.

(²) *Ann. Sc. Agron.*, **1**, n° 6, 3ᵉ série, 1911, p. 259.

(³) *Répertoire de Pharm.*, 1912, p. 145.

Dosages de Sénevols, méthode Diétrich-Gadamer.

	Moutarde noire Résultats exprimés en allylsénevol (%).		Colza d'hiver Liho Résultats exprimés en crotonylsénevol (%).		Navette d'hiver Chicon Résultats exprimés en crotonylsénevol (%).	
Durée de macération.	Graines broyées nature.	Graines broyées, ébouillantées addition de moutarde blanche.	Graines broyées nature.	Graines broyées, ébouillantées addition de moutarde blanche.	Graines broyées nature.	Graines broyées ébouillantées addition de moutarde blanche.
30 minutes	0,97	0,99	0,28	0,29	0,29	0,46
45 minutes	0,99	1,03	0,19	»	»	»
1 heure	0,99	1,05	0,19	0,30	0,33	0,44
1 heure 30.....	0,96	»	0,15	»	»	»
2 »	0,92	1,04	0,14	»	0,24	0,47
3 »	0,82	1,04	0,10	0,30	0,21	»
5 »	0,82	1,04	0,07	0,29	0,17	0,47
7 »	0,70	1,04	0,07	0,30	0,16	»
24 »	0,48	»	0,07	»	0,14	»

La décroissance commence après 1 h 30 mn ; après 7 h la diminution est de 30 %. Dans le cas des graines de colza et de navette les faits observés sont du même ordre mais l'abaissement du titre en essence est plus immédiat et plus profond. Pour les graines de colza cinq heures de macération ont suffi pour abaisser de 75 % le titre en essence; pour les graines de navette la perte n'est que de 50 % après 7 h.

Le fait dominant qui ressort de nos expériences c'est que la myrosine de moutarde blanche ne possède aucune action destructrice sur les sénevols des graines étudiées par nous. La durée de macération peut être prolongée pendant 24 h sans qu'on observe un abaissement du titre en essence.

Signalons, sans insister, que les graines de navette n'ont pas apporté assez de myrosine pour dégager tout le sénevol, qu'elles peuvent fournir. Les graines nature broyées et macérées dans l'eau ont fourni au maximum 0,33 g de crotonylsénevol, les mêmes graines broyées, ébouillantées, puis additionnées de graines de moutarde blanche en ont donné 0,46 g.

Dirons-nous en terminant qu'il existe plusieurs myrosines? Ce serait aller contre l'opinion en cours qui limite étroitement et rigoureusement l'action des enzymes. Nous conformant à l'orthodoxie de l'époque présente, disons qu'il existe dans les graines de moutarde noire, de colza et de navette, à côté de la myrosine, un enzyme qui détruit les sénevols. Cet enzyme n'existe pas dans les graines de moutarde blanche. Il reste à fixer le processus chimique de son action destructrice.

PÉDOLOGIE. — *Sur l'origine et la formation des cuirasses dites latéritiques dans l'Adamaoua (Nord-Cameroun).* Note de MM. **Georges Bachelier** et **André Laplante**, présentée par M. Raoul Combes.

La formation des cuirasses dites latéritiques de l'Adamaoua paraît avoir lieu par le processus suivant : les basaltes anciens ont recouvert une pénéplaine granitique à sol arénacé. Dans la suite le basalte a engendré un sol rouge riche en hydroxydes dont les solutions ferrugineuses ont pectisé au contact du niveau arénacé sous-jacent.

Les cuirasses tiennent une place importante dans la pédologie de l'Adamaoua. A côté des cuirasses de nappe dans certains talwegs, et de « bové », provenant probablement de la mise à nu d'un horizon illuvial de sols anciens et durci par dessiccation, des cuirasses d'une origine vraisemblablement différente semblent plus communes dans le secteur de N'Gaoundéré et méritent de retenir l'attention.

Alors que Giraudie et Roch [1] les signalent en recouvrement sur le basalte ancien du plateau, nous les avons trouvées dans des conditions différentes. La cuirasse est largement répandue, non pas sur le basalte ancien, mais à un niveau légèrement inférieur apparemment à la base de celui-ci. De plus elle est répartie régulièrement sur le pourtour du plateau de basalte ancien, tout le long de la ligne de contact avec le socle où elle forme une petite falaise surplombant la zone granitique. Dans le paysage, quelques lambeaux « témoins » de cette cuirasse se retrouvent parfois sur des collines voisines dont le sommet correspond au niveau de contact avec les basaltes de recouvrement. Le plus souvent elle est démantelée et forme un colluvionnement de débris divers et de pisolites.

Une hypothèse nous semble intéressante pour expliquer la genèse de ces cuirasses : L'altération des basaltes anciens a engendré un sol rouge ferrugineux profond. Cette altération fort ancienne a pu être complète, et la roche-mère totalement disparaître, notamment aux endroits où son épaisseur était faible (pourtour du plateau, fins de coulées, etc.). Les solutions riches en fer, circulant dans le sol trouvent alors à la base du profil, l'horizon arénacé des sols granitiques recouverts. Ce milieu poreux et oxydant est particulièrement propice à la pectisation du fer.

Ainsi est amorcée une zone de cristallisation des oxydes de fer qui continuent à s'amasser en épaisseur donnant d'abord une masse gréseuse en cimentant l'arène granitique puis une cuirasse de plus en plus riche en sesquioxydes.

Nous nous trouvons donc là devant un cas particulier de formation

---

[1] *C. R. Soc. géol. Fr.*, n° 1, 1952, p. 17-19.

d'une cuirasse par accumulation « absolue » de sesquioxydes provenant d'un sol engendré par une roche riche en minéraux ferrugineux.

A l'appui de cette hypothèse, citons divers exemples :

— Un profil observé dans le périmètre de reboisement de N'Gaoundéré montre un sol rouge profond dans lequel la carapace apparaît à 7.50 m sans qu'il soit possible de trouver le basalte en place. Plus loin et un peu plus bas le granite affleure, ainsi que des blocs de cuirasse comportant des grains de quartz grossiers.

— Au Nord du massif du Tisong (Sud de N'Gaoundéré) le long d'une pente, apparaît nettement la ligne de contact entre socle et basalte ancien. Le phénomène est alors évident, car cette ligne de contact est matérialisée par une plaquette de grès (à grains de quartz) de quelques centimètres d'épaisseur.

L'intensité du phénomène dépend évidemment de la puissance de la formation basaltique surmontant l'arène granitique ainsi que de la topographie.

Enfin ce phénomène semble général dans l'Adamaoua. D'Est en Ouest la cuirasse s'observe exactement lors du passage du plateau basaltique au socle sous-jacent. Le basalte a d'ailleurs souvent disparu mais il reste un sol rouge bien reconnaissable.

Au kilomètre 4 de la nouvelle route de la falaise (bord septentrional du plateau de l'Adamaoua), la succession suivante le long de la descente semble particulièrement éloquente :

— à la partie supérieure un grand ensemble gris de basalte altéré marque la fin de la surface des 1400 m recouverte par les basaltes anciens [1];

— un peu plus loin, en contrebas se situe une importante cuirasse de plusieurs mètres d'épaisseur;

— immédiatement après l'on passe au socle granitique en continuant à descendre.

Il ressort de nos observations qu'à côté de quelques cas où la cuirasse paraît explicable par un processus de formation plus « classique », la majorité des cuirasses de l'Adamaoua semble provenir de celui décrit ici.

On pourrait, certes, objecter que le basalte ancien a recouvert une pénéplaine granitique déjà en partie « bovalisée ». Mais, d'une part, le granite est généralement leucocrate et pauvre en minéraux lourds susceptibles de donner les sesquioxydes nécessaires à des cuirasses importantes. D'autre part, et surtout, il ne nous a jamais été possible d'observer le basalte sain recouvrant une cuirasse ancienne.

Nous concluons, que dans l'ensemble, les cuirasses de l'Adamaoua sont postérieures aux épanchements basaltiques anciens, et proviennent d'un processus pédologique d'enrichissement absolu, au niveau arénacé du

contact avec le socle granitique sous-jacent. Leur présence sur le socle peut alors signifier d'anciens recouvrements basaltiques aujourd'hui disparus par érosion.

AGRONOMIE. — *Contrôle des conditions de conservation des céréales. Établissement et utilisation d'un abaque (Rosace de détection de l'opportunité de ventilation).* Note (*) de M. **Pierre Schribaux**, transmise par M. Roger Heim.

Après avoir défini l'état d'un grain, puis l'aptitude d'un silo à mieux conserver (1), nous examinons la possibilité du contrôle de l'effet d'une ventilation dans une masse de grain.

Si l'on détermine, au psychromètre, la condition d'un air humide et à son entrée et à sa sortie d'un silo, le rapprochement des valeurs de ces « conditions » permet immédiatement de savoir quelles sont les variations de teneur en eau et de chaleur contenue par l'air entre son entrée dans l'enceinte et sa sortie. Ceci est d'application évidemment générale.

On connaît ainsi, et le sens de l'effet de l'air que l'on souffle, et son efficacité sur le grain. Celle-ci peut se traduire en allure-horaire du séchage ou du refroidissement de la masse de grain, par exemple.

L'auteur expose une application pratique de ce qui précède.

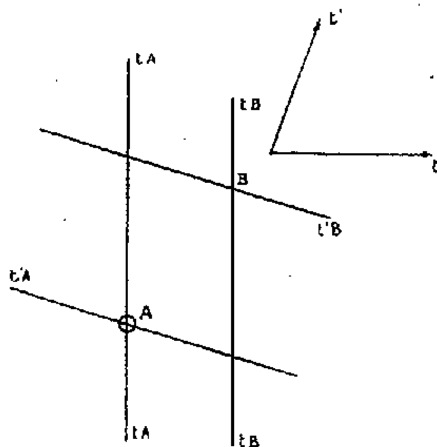


Fig. 1. — Schéma du report sur un diagramme hygrographique AB-5 des points figuratifs des airs mis en jeu : l'air entrant (point A), l'air sortant (point B).

Sur l'abaque classique hygrographique de Carier, allégé des éléments inutiles pour le cas considéré, l'auteur reporte les points figuratifs de l'air qui entre (A) et de l'air qui sort (B) d'une enceinte de stockage ventilée (*fig.* 1). L'examen des positions relatives de ces deux points A et B donne le résultat cherché, savoir :

— l'air qui passe réchauffe ou refroidit le grain,

— l'air qui passe sèche ou humidifie le grain.

(*) Séance du 9 novembre 1953.

(1) *Comptes rendus*, 237, 1952, p. 526, 747 et 1028.

Pour obtenir la lecture directe et instantanée des résultats, l'auteur a imaginé une rosace graduée (*fig.* 2) qui peut être réalisée en plexiglas et que l'on pose sur l'abaque en amenant en coïncidence les axes $t_A t_A$

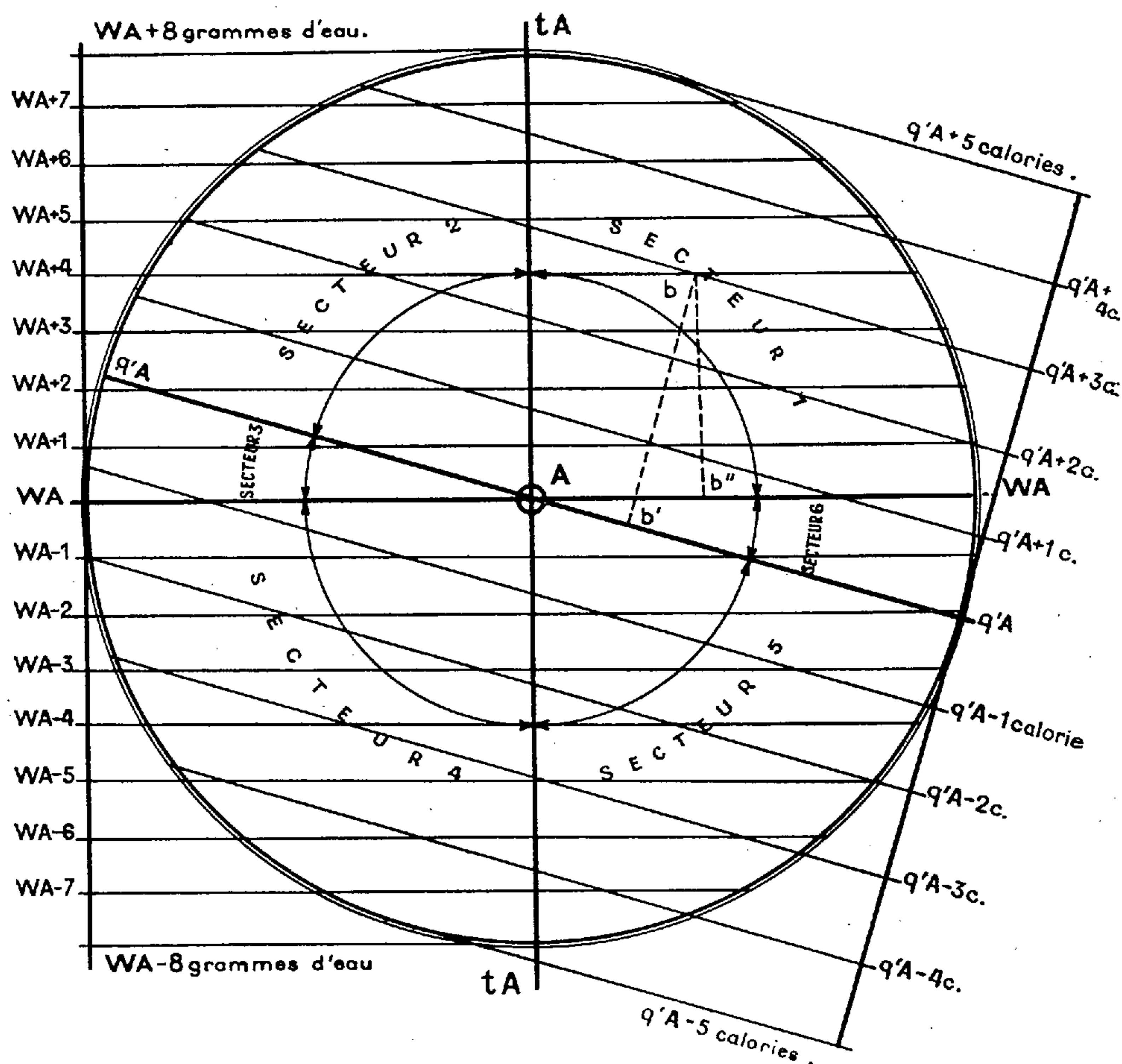


Fig. 2. — Rosace de détection de l'opportunité de ventilation. — L'intervalle entre deux parallèles voisines WA correspond à une variation de 1 g d'eau rapportée au kilo d'air sec qui traverse le grain. L'intervalle entre deux parallèles voisines q'_A correspond à une variation de 1 cal rapportée au kilo d'air sec qui traverse le grain.

et les points A des deux figures. Dans ces conditions, le point B (air sortant) apparaît sur la rosace dans l'un de ses six secteurs; chaque secteur correspond à des effets de ventilation différents.

Les figures donnent un exemple : le point B apparaît en *b* situé dans le secteur 1. La position de *b* apprend immédiatement que chaque kilogramme d'air qui traverse le grain enlève à la masse de grain 4 g d'eau et 3 calories. Les effets qualitatif et quantitatif du soufflage sont ainsi déterminés.

Si l'on connaît la capacité de stockage et le débit-horaire *réel* de la ventilation, il est facile d'obtenir, par le calcul, l'allure-horaire et du séchage

(exprimée en pour-cent d'eau enlevé) et du refroidissement (exprimé en degrés). Le stockeur peut alors porter un jugement sur la qualité de l'air dont il dispose et sait ainsi s'il est raisonnable ou imprudent de ventiler son stock avec cet air.

L'auteur souligne, toutefois, que nous n'avons actuellement aucun moyen de connaître la répartition de ces effets dans les couches successives de la masse de grain traversée par l'air.

L'originalité de cette étude tient dans la simplicité des mesures et des déductions.

Enfin, toujours sur le plan thermodynamique, l'auteur établit une relation entre la chaleur contenue dans un air humide et la température humide de cet air, relation qu'il estime d'une approximation suffisante dans les applications courantes.

ENDOCRINOLOGIE. — *Mise en évidence d'une corticotrophine dans le placenta humain.* Note de MM. **Jean de Brux** et **Roger du Boistesselin**, transmise par M. Léon Binet.

L'action thérapeutique des extraits placentaires paraît voisine de celle de l'A. C. T. H. Les extraits utilisés étant, du fait de l'ébullition, privés de gonadostimuline, certains auteurs ont, depuis 1950, tenté de prouver l'existence d'une corticotrophine placentaire ([1]). Nous essayons ici de la mettre en évidence par les méthodes physiologiques.

Technique. — Des fractions acétoniques de pulpe placentaire lyophilisées conservées à la glacière, puis réhydratées ont été employées. Trois modes de dosages ont servi de tests :

1° *Le test de Sayers* (1949) basé sur la chute de l'ascorbie surrénale chez l'animal hypophysectomisé. L'acide ascorbique a été dosé par le 2.6-dichlorophénol-indophénol en milieu acide (Tillmans), méthode titrimétrique et méthode photométrique.

2° *Le « repair test » de Simpson* (1943), sur dix rats femelles de 14 à 18 jours. L'épaisseur de la corticale a été mesurée à l'oculaire micrométrique et la teneur en lipides cotée arbitrairement par les notations + à ++++; la normale étant fixée à +++.

3° *Le test de Sayers sur animal non hypophysectomisé.*

Résultats. — Le poids des surrénales a été rapporté au poids de l'animal. De même, le taux d'ascorbie a été rapporté au poids de la surrénale.

([1]) *J. Amer. Med. Association*, 1952, p. 1226-148, donne la bibliographie américaine; M. Tuchmann-Duplessis, M. Mayer, J. Quelet et A. Sahy, *C. R.*, 235, 1952, p. 209; E. Aron, *Bull. Acad. Médecine*, 1953, p. 126-137.

Test de Sayers.

Rat n°	Produit injecté.	Dose.	Poids surrénales pour 100 g poids corporel G.	D.	Dosage acide ascorbique G. Photomét.	G. Titrimét.	D. Photomét.	D. Titrimét.
1.....	Sérum physiol.	1/4 cm³	40	40	22	31	21	30
2.....	» »	1/4 »	41	42	20	31	21	32
3.....	A. C. T. H. Wilson	10 USP	42	42	22	33	11	19
4.....	» »	1 USP	40	41	21	32	13	20
5.....	Extrait acétonique de placenta	1 mg	40	41	25	30	25	28
6.....	»	10 »	42	41	27	31	25	30
7.....	»	10 »	42	41	21	31	19	29
8.....	»	20 »	41	41	20	33	18	30
9.....	»	40 »	41	42	23	32	18	29
10.....	»	40 »	42	43	22	32	18	28
11.....	»	50 »	40	42	29	31	23	27
12.....	»	100 »	41	41	27	32	20	25
13.....	»	100 »	42	40	29	30	19	19
14.....	»	150 »	42	41	21	30	17	25

Test de Simpson.

Rat n°	Produit injecté.	Dose journalière.	Dose totale.	Épaisseur de de la corticale.	Teneur en lipides de la fasciculée.
1....	Sérum physiologique	1 cm³	4 cm³	850 μ	+
2....	Extrait placentaire	2,5 mg	10 mg	850	+
3....	»	20 mg	80 »	850	++
4....	»	20 »	80 »	800	+
5....	»	20 »	80 »	850	++
6....	»	40 »	120 »	850	+++
7....	»	40 »	120 »	Mort au 2ᵉ jour péritonite = 0	Congestion de tous les organes
8....	A. C. T. H. Wilson	5 »	20 »	1050 μ	++++
9....	Animaux témoins n'ayant subi aucun traitement			950	+++
10....	Ni hypophysectomie, ni injection			1000	+++

Test de Sayers sans hypophysectomie.

Rat n°	Produit injecté.	Dose.	Poids surrénales pour 100 g poids corporel. G.	D.	Dosage acide ascorbique (photomét.). G.	D.
1....	Extrait acétonique de placenta	250 γ	40	41	25	24
2....	»	1 mg	42	42	27	20
3....	»	5 »	40	42	28	18
4....	»	20 »	41	40	26	18
5....	»	100 »	41	42	27	17

Discussion. — La baisse de l'ascorbie surrénale, dans le test de Sayers, atteint un taux valable pour une dose unique de 40 mg. Les extraits placentaires ont-ils vraiment une action *directement* corticotrope, et la chute de l'ascorbie surrénale chez l'animal entier n'est-elle pas le fait d'un état de choc ? N'ont-ils qu'une action *indirectement* corticotrope par l'intermédiaire de l'hypophyse? En effet, selon la présence ou l'absence de celle-ci, la quantité d'extrait injecté doit être faible (2 mg) ou importante (40 mg) pour obtenir une réponse identique.

En résumé, le placenta a une action corticotrophique soit directe, soit indirecte par stimulation hypophysaire.

ZOOLOGIE. — *Le système sympathique stomaco-gastrique* (« organe de Schneider ») *des araignées du genre* Tegenaria. Note (*) de M. **Roland Legendre**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

L'anatomie du système stomaco-gastrique des Aranéides est connu depuis le travail de A. Schneider (1) sur les Tégénaires. Hanström (2) n'en fait aucunement mention dans son important Mémoire consacré à l'anatomie comparée du système nerveux des Invertébrés. Pourtant ce système existe, quoique difficile à voir. Il est formé par deux ganglions rétrocérébraux fusiformes de 120-100 μ de long sur 40-50 μ de large, accolés à la paroi aortique et envoyant au cerveau un nerf récurrent propre sans qu'aucune commissure transverse ne les relie l'un à l'autre.

A l'origine ce système stomaco-gastrique a été découvert sur des dissections très habilement menées; personne n'a contrôlé depuis ces données anatomiques par les techniques histologiques modernes. C'est pour combler cette lacune que j'ai repris cette étude au point où A. Schneider l'avait abandonnée.

Des Tégénaires (*Tegenaria atrica* C. L. Koch, *T. derhami* Scopoli, *T. saeva* Blackwall) provenant d'élevage ont été fixées à tout âge au Duboscq-Brasil; les pièces ont été inclues uniformément à la celloïdine-paraffine suivant Millot (3), puis débitées en coupes sériées de 7,5 μ. Nous avons utilisé deux types de coloration topographique : la triple coloration de Prenant (hématoxyline, éosine, vert lumière) et le trichromique de Masson, modifié par Foot (hématoxyline, fuchsine acide-ponceau de xylidine, vert lumière). Les coupes orientées dans les différents plans (sagittal, frontal, transversal) ont permis l'établissement de reconstitutions planes.

(*) Séance du 2 novembre 1953.

(1) *Mélanges arachnologiques. Tabl. Zool. Poitiers*, 2, 1892, 135-198.

(2) *Vergleichende Anatomie des Nervensystems der wirbellosen Tiere*. Berlin, 1928, 1-628. 650 figures.

(3) *Aranéides. In* P.-P. Grassé, *Traité de Zoologie*, 6, Masson, 1949, Paris.

On peut diviser le système stomaco-gastrique des Tégénaires en trois parties : un nerf récurrent, un ganglion, et des ramifications arborescentes issues postérieurement du ganglion; ceci pour un côté du pharynx, l'autre lui étant absolument symétrique.

Le nerf récurrent. — Son origine est à rechercher dans le pont stomodéal, masse sympathique secondairement immigrée dans le cerveau et qui innerve principalement le rostre. Ce nerf sort à la partie postéro-inférieure du cerveau et va s'accoler à la paroi externe de l'aorte paire qu'il suivra sur tout son parcours; très mince, cette fibre est difficile à découvrir sur la paroi de l'aorte qui est elle-même beaucoup plus volumineuse que lui.

Le ganglion. — Le nerf récurrent se jette dans le ganglion stomaco-gastrique. Celui-ci est accolé à la paroi aortique; il vient se « nicher » sous un repli latéral en forme d'aile de l'endosternite mésodermique qui le recouvre comme un toit. La membrane capsulaire du ganglion se soude d'ailleurs par sa partie supérieure à la face interne du repli mésodermique. Reposant sur l'aorte par sa face inféro-latérale, accroché à l'endosternite par sa partie supérieure, le ganglion n'a aucun rapport avec la masse des muscles dilatateurs du pharynx qui l'entourent.

Le ganglion sympathique est entouré par une membrane capsulaire à noyaux allongés et aplatis, analogue au perineurium enveloppant le système nerveux central. Cette gaine fibrillaire est très résistante, sans contenir toutefois de fibres collagènes; elle se rattache à l'aorte d'une part et à la partie proximale du repli endosternitique d'autre part. Entre l'aorte et le ganglion, la membrane capsulaire est extrêmement mince, de sorte que les cellules ganglionnaires ne sont séparées du flux sanguin que par la paroi aortique et une fine pellicule membraneuse.

Les cellules ganglionnaires sont au nombre d'une vingtaine; ce sont de grands éléments, pourvus d'un noyau sphérique et d'un cytoplasme abondant, disposés sans ordre apparent à l'intérieur de la membrane capsulaire. Après fixation au liquide de Duboscq-Brasil on peut reconnaître deux types de cellules : des cellules nerveuses bipolaires typiques et des cellules manifestement sécrétrices.

Les cellules nerveuses se rencontrent à la partie antérieure et à la partie postérieure du ganglion. Leur taille ne dépasse pas 30 μ, leur cytoplasme est homogène sans vacuoles périphériques; elles présentent des prolongements nerveux sortant du ganglion.

Les cellules sécrétrices sont situées sur les bords ou au centre du ganglion, elles sont de grande taille (30 μ et plus); leur cytoplasme trahit une grande activité élaboratrice par la présence de nombreuses enclaves périnucléaires et de vacuoles périphériques, il retient nettement l'éosine de la triple coloration de Prenant et la fuchsine du trichromique de Masson; le noyau présente toujours un volumineux nucléole.

L'espace lacunaire contient des granulations ayant les mêmes affinités tinctoriales que le cytoplasme des cellules sécrétrices, ce sont très vraisemblablement des produits de sécrétion.

Les ramifications arborescentes. — Elles prennent naissance au niveau des cellules bipolaires et vont innerver le pharynx; leur trajet est extrêmement court.

Quel peut être le rôle de ces corps mi-nerveux, mi-sécréteur ? Il semble que le rôle essentiel de ce complexe ne soit pas uniquement nerveux et que la fonction sécrétrice soit prépondérante. Serions-nous alors en présence d'un organe neurendocrine inédit dans le groupe des Aranéides ? La structure double de ce ganglion le laisserait supposer; beaucoup d'arguments semblent appuyer cette thèse : la contiguïté de l'organe avec l'aorte (permettant le passage de substances élaborées dans le courant sanguin), la situation anatomique évoquant les glandes endocrines rétrocérébrales des Insectes (qui, rappelons-le, avaient été décrites tout d'abord comme un système sympathique), la variation de structure des cellules au cours des différentes étapes de la vie, tout ceci semble de poids mais n'est malheureusement pas décisif. Seules les expériences que nous poursuivons actuellement, tant au point de vue histochimique que purement expérimental, pourront confirmer ou infirmer cette hypothèse. D'ores et déjà il est certain que les prétendus « ganglions stomaco-gastriques » ne jouent pas un rôle uniquement nerveux dans le métabolisme des Araignées et c'est pour marquer cette différence que nous les nommerons temporairement « organes de Schneider » (du nom du zoologiste français qui les a découverts) en attendant de pouvoir leur attribuer une fonction plus précise.

ANATOMIE COMPARÉE. — *A propos du* Sciuromys Cayluxi *Schl., Rongeur des Phosphorites du Quercy.* Note de Mlle **Madeleine Friant**, présentée par M. Émile Roubaud.

Le *Sciuromys Cayluxi* Schl., de l'Oligocène des Phosphorites du Quercy, dont les molaires, à l'état non abrasé, étaient, jusqu'ici, inconnues, nous révèlent que ce Rongeur, plus évolué que les diverses espèces de *Sciuroïdes* du Tertiaire inférieur d'Europe, est, cependant, archaïque encore, par le nombre restreint des lames de ses dents jugales et la forme biscupide de plusieurs d'entre elles.

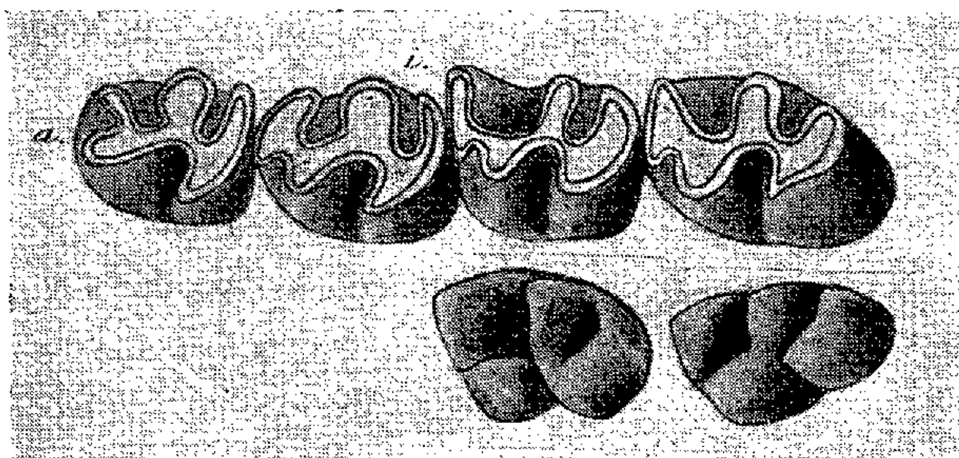
En 1884, M. Schlosser [1] décrivait, de l'Oligocène des Phosphorites du Quercy, d'après la mandibule, les dents inférieures, l'humérus et le fémur, un genre de Rongeur nouveau, *Sciuromys*, avec une espèce unique, *Sciuromys Cayluxi*.

Les affinités du *Sciuromys*, très difficiles à établir, comme M. Schlosser

(1) *Palaeontographica*, 31, 1884, p. 81.

lui-même l'avait noté, fut, par la suite, rapproché, tout à tour, des *Ischyromyidæ* fossiles et des *Dipodidæ*, encore actuels.

Au Muséum national d'Histoire naturelle, j'ai étudié les exemplaires qui proviennent des Phosphorites de Villeneuve, dans le Quercy. La dentition jugale inférieure $\left(\frac{}{1}P, \frac{}{3}M\right)$, la seule connue, d'un sujet adulte encore jeune (*fig.* 1, *en haut*), ressemble tout à fait à l'une de celles représentées par M. Schlosser : la table d'usure de chacune des dents possède un sinus externe accusé et deux sinus internes devenant « tubes intermédiaires » [2] vers la base de la couronne, comme le montre une autre figure de M. Schlosser. Toutes les dents jugales sont à croissance peu prolongée.



Sciuromys Cayluxi Schl. de la collection Rossignol (Muséum de Paris). Villeneuve (Quercy) 1893-11. — *En haut* : série des dents jugales inférieures gauches, *abrasées*, d'un sujet adulte. — *En bas*, d'avant en arrière : M_2, M_3 gauches, *non abrasées*, d'un sujet jeune. (Sept fois et demie grandeur naturelle environ.)

Les molaires, non encore abrasées, d'un exemplaire très jeune me permettent d'affirmer qu'à ce stade, le seul significatif, leur couronne est à trois lames transverses (*fig.* 1, *en bas*) et, fait remarquable, au niveau de M_3, les deux dernières lames possèdent l'indication des deux tubercules du type archaïque, si nets au niveau des crêtes dentaires du *Sciuroïdes* éocène d'Europe, par exemple. La prémolaire, plus étroite que les molaires, est aussi un peu plus simple. Les lames s'unissent rapidement, comme le montrent les stades d'abrasion.

Cette morphologie dentaire ne rapproche pas le *Sciuromys* de l'*Ischyromys* oligocène d'Amérique du Nord [3], dont les molaires inférieures sont à quatre lames, de forme différente de celles de notre Rongeur, avec les deux médianes, de beaucoup, les plus épaisses.

L'*Allactaga* encore actuelle $\left(\text{formule dentaire jugale : } \frac{1}{0}P, \frac{3}{3}M\right)$, parmi les *Dipodidæ* (Rongeurs relativement archaïques, en dépit de l'adap-

---

(2) M. Friant, *Publications Muséum*, Paris, 1, 1933, p. 97.
(3) M. Friant, *Ann. Mag. nat. Hist.*, 16, 1935, p. 392.

tation au saut de la majorité d'entre eux), possède des molaires inférieures qui, au stade abrasé, le seul connu, ressemblent beaucoup à celles du *Sciuromys* : le nombre et la disposition des sinus, très comparables, indiquent, à chaque molaire, la présence originelle de trois lames transverses principales, comme chez notre fossile. Je n'ai pu, malheureusement, me procurer, au Muséum de Paris, ni au British Museum natural History, aucune dentition intra-alvéolaire d'*Allactaga*, permettant de confirmer les affinités de notre Rongeur avec les Gerboises.

En résumé, le *Sciuromys Cayluxi* Schl., de l'Oligocène des Phosphorites du Quercy, dont les molaires à l'état non abrasé, le seul anatomique, étaient, jusqu'ici, inconnues, nous révèlent que ce Rongeur, plus évolué que les diverses espèces de *Sciuroïdes* du Tertiaire inférieur d'Europe, est, cependant, archaïque encore, par le nombre restreint des lames de ses dents jugales et la forme bicuspide de plusieurs d'entre elles. Le *Sciuromys* semble se rapprocher, surtout, du genre encore vivant, *Allactaga*, parmi les *Dipodidæ*.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Effet du glucose et du glycogène sur la minéralisation* in vitro *du cartilage ossifiable normal.* Note de MM. **Michel Polonowski**, **Pierre Cartier** et **Jacques Picard**, présentée par M. Maurice Javillier.

Le cartilage métaphysaire, zone active de minéralisation des os longs, est riche en acide adénosine triphosphorique (ATP) : la formation d'ATP coïncide avec le changement de type métabolique, qui devient aérobie au niveau de la pénétration vasculaire (¹). La présence de glycogène dans la zone épiphysaire, son absence dans le cartilage non ossifiable ou rachitique, sa disparition dans les travées osseuses néoformées, laissent supposer que le glycogène participe au processus de l'ossification. La mise en évidence par Gutman d'une activité phosphorylasique dans les coupes d'épiphyses de jeunes lapins suggère que le glycogène intervient par les phosphodérivés qui se forment au cours de sa dégradation. Nous avons montré antérieurement (²) que la minéralisation de cartilage ossifiable normal d'embryon de mouton devient intense quand la source de phosphore est représentée par de l'ATP, alors qu'elle reste extrêmement faible en présence de phosphates ou des seuls dérivés phosphorylés de la glycogénolyse.

Pour préciser le rôle du glucose et du glycogène dans les étapes de la calcification, nous avons placé des coupes de cartilage ossifiable normal

(¹) P. Cartier, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 33, 1951, p. 161-169.
(²) M. Polonowski et P. Cartier, *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 119.

d'embryon de mouton à 37°, pendant 20 h, dans des solutions minéralisantes équilibrées contenant du calcium, du phosphore sous forme d'ATP ou d'orthophosphates, et, éventuellement, du glucose ou du glycogène, et des inhibiteurs de la glycogénolyse. L'enrichissement en phosphore et calcium des coupes et l'apparition dans les liquides minéralisants de citrate et de lactate (témoins de l'intensité des processus de respiration et de glycolyse), ont été appréciés simultanément. Les résultats sont groupés dans le tableau ci-dessous.

Solution minéralisante.	Phosphore fixé par la coupe.	Apparus dans le milieu. Lactate.	Citrate.
10/0/5 ATP (*)	{ 210 γ { 100	{ 140 γ { 100	{ 150 γ { 100
10/0/5 ATP + 18 glucose	70	770	201
10/0/5 ATP + 180 »	29	1770	305
10/5/0 ATP + 180 »	28	1370	267
10/0/5 ATP + 18 glycogène	111	175	145
10/0/5 ATP + 180 »	85	271	321
10/5/0 ATP + 180 »	16	222	280
10/0/5 ATP	100	100	100
» + cyanure M/1000	105	352	33
» + malonate M/250	110	179	27
» + dinitrophénol M/5 000	90	200	23
» + fluoracétate M/333	84	272	254
» + iodacétate M/1000	148	43	Traces
10/0/5 ATP + 18 glucose	100	100	100
» » + cyanure M/1000	101	109	Traces
» » + malonate M/250	95	98	50
» » + dinitrophénol M/5 000	95	106	67
» » + iodacétate M/1000	159	7,2	Traces
10/0/5 ATP + 18 glycogène	100	100	100
» » + cyanure M/1000	103	191	Traces
» » + malonate M/250	100	158	68
» » + dinitrophénol M/5 000	86	155	68
» » + iodacétate E/1000	123	45	Traces

(*) L'expression 10/0/5 ATP signifie que la solution minéralisante renferme dans 100 cm³ de liquide de Robison 10 mg de calcium, pas d'orthophosphates, et 5 mg de phosphore ATP. Le glucose et le glycogène sont exprimés en milligrammes pour 100 cm³ de solution.

Les valeurs ci-dessus correspondent aux pourcentages par rapport à l'expérience de référence, fixée arbitrairement à 100.

1° En l'absence de glucose ou de glycogène, l'ATP minéralise intensément les coupes. La production de lactates et de citrates est faible.

2° Le cartilage utilise très largement le glucose; cette glycolyse est en majeure partie anaérobie comme le montre le taux peu élevé des citrates

formés; l'intensité de la glycolyse n'est sensiblement pas modifiée par l'addition d'ATP. Cependant la présence de glucose diminue très fortement la minéralisation par l'ATP. La glycogénolyse est très faible et ne modifie pas la minéralisation par l'ATP.

3° Les inhibiteurs de la glycolyse (acide monoiodacétique, fluorure de sodium) augmentent la minéralisation. Au contraire l'inhibition de la seule phase aérobie de la glycolyse (cyanure, malonate, dinitrophénol, fluoracétate) est sans action marquée sur la minéralisation.

Ces résultats ont été confirmés par la mesure de la glycolyse et de la respiration des coupes de cartilage par la méthode manométrique de Warburg.

Nos résultats mettent en évidence un antagonisme très net entre la glycolyse et la minéralisation par l'ATP, dû soit à une action propre du glucose ou de ses dérivés sur le système ATP asique, soit à un équilibre entre les réactions d'utilisation de l'ATP dans la glycolyse et dans la minéralisation du cartilage.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Recherches sur les composés aminés non saturés.* VIII. *Influences de la longueur de la chaîne hydrocarbonée et de la présence d'une liaison multiple en diverses positions sur les activités nicotiniques excitantes de sels d'ammonium quaternaires.* Note (*) de MM. **Joseph Jacob, Israël Marszak, Roland Epsztein, Martin Olomucki** et **Jean-Pierre Guermont**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Les activités nicotiniques excitantes des composés acétyléniques : $R-C\equiv C-(CH_2)_n-N(CH_3)I$ ($R=H$, CH_3, C_2H_5, etc., $n=1$ à 6); éthyléniques : $CH_2=CH(CH_2)_n\ N(CH_3)_3\ I$ ($n=1$ à 6); ainsi que les dérivés saturés correspondants ont été déterminées et comparées entre elles. L'évolution de ces propriétés diffère nettement de celle des activités parasympathomimétiques.

Nous avons décrit précédemment la synthèse et les propriétés parasympathomimétiques des composés acétyléniques $R-C\equiv C(CH_2)_n-N(CH_3)_3\ I$ ($R=H$, CH_3, etc., $n=1$ à 4) ω-éthyléniques $CH_2=CH-(CH_2)_n-N(CH_3)_3\ I$ ($n=1$ à 4), ainsi que des dérivés saturés correspondants (¹). Nous avons étendu nos recherches aux composés contenant une liaison multiple en position encore plus éloignée ($n>4$) de la tête cationique $-N(CH_3)_3\ I$; ces produits sont, à notre connaissance, nouveaux : iodure de triméthylammonium-1 heptyne-6 F 132-133°; octyne-6 F 83°; octyne-7 F 152-153°; heptène-6 F 122-123° et octène-7 F 141°. Leur synthèse sera décrite ailleurs. Leurs activités parasympathomimétiques, non encore signalées, se sont révélées très faibles.

(*) Séance du 9 novembre 1953.

(¹) I. Marszak, J. Jacob, R. Epsztein et M. Olomucki, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 246.

TABLEAU I.

Activités nicotiniques des composés saturés $R—N(CH_3)_3I$ *et des termes correspondants ω-éthyléniques et ω-acétyléniques.*

Nombre de C de R.	Composés saturés	Composés ω-éthyléniques		Composés ω-acétyléniques		
	a.	a.	b.	a.	b.	c.
3.....	0,2–0,4	0,4	1	0,1	0,7	0,7
4.....	1–6	1,5	0,5–1	0,5	0,4	0,7
5.....	3–10	3–10	0,5	1–2	0,2–0,3	0,5
6.....	5–10	5–10	0,5–1	6	0,7	0,8
7.....	2–3	2–4	2	3–4	2	1–1,3
8.....	0	→0	0/0	1	1/0	1/0

a. Activités par rapport à l'acétylcholine.

b. Activités par rapport au dérivé saturé correspondant.

c. Activités par rapport au dérivé éthylénique correspondant. *b* et *c* sont, comme *a*, des rapports expérimentaux.

TABLEAU II.

Activité nicotinique. Variations suivant le nombre d'atomes de carbone du reste R *dans les séries homologues acétyléniques et saturées de formule générale* $R—N(CH_3)_3I$.

Composés.	Nombre d'atomes de C dans R. 3.	4.	5.	6.	7.	8.
—C≡C— en 2–3 (α)......	0,1	0,5	0,8	1 (*)	0,5	0
—C≡C— en 3–4 (β)......	–	0,4	0,8	1 (*)	0,3–0,4	0
—C≡C— en 4–5 (γ)......	–	–	1,5–2	1 (*)	→0	0
—C≡C— en 5–6 (δ)......	–	–	–	1 (*)	0,05	0
—C≡C— en 6–7 (ε)......	–	–	–	–	1 (*)	0,25
Composés saturés.........	0,05	0,5	0,6–1	1 (*)	0,5	0

(*) Dans les séries α, β, γ et δ l'unité est représentée par l'activité du terme en C_6, dans la série ε par celle du terme en C_7.

TABLEAU III.

Influence de la présence et de la position d'une triple liaison pour des composés contenant le même nombre d'atomes de carbone dans la chaine (l'activité du dérivé saturé correspondant = 1).

Nombre de C de R.	Composé saturé.	Isomères acétyléniques. 2-3 (α).	3-4 (β).	4-5 (γ).	5-6 (δ).	6-7 (ε).	7-8 (η).
3........	1	0,7					
4........	1	0,2	0,4				
5........	1	0,15	0,2–0,3	0,2–0,3			
6........	1	0,15	0,2	0,09	0,7		
7........	1	0,4	0,3	0,04	0,25	2	
8........	(0)	(%)	(%)	(%)	(%)	(1/0)	(1/0)

Nous étudions ici les propriétés nicotiniques excitantes (hypertension chez le chien atropinisé) des composés appartenant à nos diverses séries.

Le tableau I montre que pour les dérivés saturés, ω-éthyléniques et ω-acétyléniques, les activités nicotiniques maximales sont présentées, non plus pour les termes en C_5 mais plutôt pour ceux en C_6. On y voit aussi que la triple liaison en ω exerce une influence défavorable pour le terme en C_6 et ses homologues inférieurs, favorable au contraire pour les termes en C_7 et en C_8 ; la double liaison a des influences similaires mais toujours moins intenses, surtout dans le cas du terme en C_8 dont l'activité nicotinique est douteuse. Un optimum d'activité nicotinique pour le terme en C_6 se retrouve aussi, plus nettement encore, pour les dérivés α et β acétyléniques (tableau II); pour les composés γ-acétyléniques, c'est le terme en C_5 qui est le plus efficace mais il convient de souligner que dans cette série, le terme en C_5 est un acétylénique vrai et le terme en C_6 un acétylénique bisubstitué. Parmi les différents isomères acétyléniques (tableau III) les acétyléniques bisubstitués ne sont jamais plus actifs que les acétyléniques monosubstitués. Ces derniers sont au contraire souvent les plus efficaces. Enfin, il n'est guère possible de dégager isolément l'influence d'une position bien déterminée α, β, γ, ou δ de la triple liaison. L'évolution des propriétés nicotiniques excitantes de ces composés diffère donc notablement de celle de leurs propriétés parasympathomimétiques ; ces dernières en effet présentaient un net optimum pour les termes en C_5, étaient très généralement exaltées par la présence d'une triple liaison, et la position α se révélait systématiquement comme le plus favorable. Comme les longueurs optimales ne sont pas identiques dans l'un et l'autre cas, on est tenté de considérer que les deux catégories de récepteurs cellulaires diffèrent par des facteurs dimensionnels, ceci sans préjudice de facteurs électroniques également spécifiques.

A 16 h 10 m l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 16 h 55 m.

R. C.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

Ouvrages reçus pendant les séances d'octobre 1953

(*suite*).

Notice sur Max Lohest, membre de l'Académie royale de Belgique, par Paul Fourmarier. Extrait de l'*Annuaire de l'Académie royale de Belgique*, 1953. Bruxelles, Palais des Académies, 1953; 1 vol. 19 cm.

On the fate of the lymphocyte, by Karl-Erik Fichtelius, in *Acta anatomica*, supp. 19 = 1 AD. Vol. XIX (1953). Basel, New York, S. Karger, 1953; 1 vol. 25 cm.

Postcibal symptoms after partial gastrectomy for peptic ulcer, av Sten Meurling, Uppsala, Almquist and Wiksells Boktryckeri AB, 1953; 1 vol. 23 cm (en langue anglaise).

Rapport sur l'attribution du prix Gaudry à M. Emmanuel de Margerie, par Léon Lutaud. Extrait du *Compte rendu sommaire des séances de la Société géologique de France*, 1953, n° 11; 1 fasc. 25 cm.

Étude théorique et expérimentale sur la similitude des fluides incompressibles pesants, par Léopold Escande. *Thèse*. Paris, R. G. E., 1929; 1 fasc. 27 cm.

Index generalis. Dix-neuvième année 1952-1953, dirigé par Simone de Montessus de Ballore. Paris, Dunod, 1953; 1 vol. 23,5 cm (présenté par M. P. Montel).

Observatoire de l'Université de Toulouse. *Mouvements propres des étoiles des catalogues photographiques de Toulouse*. Paris, Centre national de la recherche scientifique, 1952; 1 vol. 27 cm.

Université de Paris. Série A. N° 183. *Ce que nous apprennent les crapauds et les grenouilles*, par Jean Rostand. N° 184. *Commentaires sur la première plaie d'Égypte : l'eau du fleuve changée en sang*, par Louis Fage. Paris, Les conférences du Palais de la Découverte, 1953; 1 fasc. 21 cm.

Id. Série B. N° 25. — *Recherches sur l'action des vibrations soniques et ultra-soniques sur les rongeurs*, par Hubert Frings et Mable Frings. Paris, Les conférences du Palais de la Découverte, 1953; 1 fasc. 21 cm.

État du Viêt-Nam. *Archives des recherches agronomiques et pastorales du Viêt-Nam*. N° 17. *Rapport d'activité de la direction des recherches agronomiques et pastorales pendant l'année* 1952, par E.-J. Lhomme. Saïgon, Imprimerie d'Extrême-Orient, 1953; 1 vol. 27 cm (présenté par M. A. Chevalier).

(*A suivre.*)

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 23 NOVEMBRE 1953.

PRÉSIDENCE DE M. AUGUSTE CHEVALIER, puis de M. MAURICE DE BROGLIE.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

PALÉONTOLOGIE HUMAINE. — *Sur la probabilité d'une bifurcation précoce du phylum humain au voisinage immédiat de ses origines.* Note (*) de M. **PIERRE TEILHARD DE CHARDIN.**

En août et septembre derniers (1953), je suis retourné en Afrique du Sud et j'ai été surpris de constater, au cours de cette visite, à quel point, en l'espace de deux ans, les recherches paléoanthropologiques avaient gagné dans cette partie du monde, en intensité, en organisation, en précision, et aussi en puissance d'intérêt.

Fait désormais bien établi que les Australopithécinés représentent un groupe autonome et extrêmement progressif d'Anthropomorphes, auxquels peut avec justesse être appliqué le nom de *Para-hominiens*.

Preuve nouvelle apportée par la récente découverte de l'Homme de Saldanha (près Capetown) qu'une frange de formes « néanderthaloïdes » (c'est-à-dire *para-sapiens*) se maintenait encore en Afrique, autour d'un noyau (présumé) de formes *sapiens* (ou du moins *prae-sapiens*), vers le milieu et la fin du Pléistocène.

Individualité toujours mieux marquée d'une phase culturelle très ancienne (galets éclatés, « pebble industry ») partout sous-jacente à la grande période des bifaces, au Sud du Sahara.

A ces différents traits (et à d'autres encore), il s'avère de plus en plus clairement que le continent africain a fonctionné dans l'ensemble, au Pléistocène inférieur, comme un centre de première importance dans l'histoire des origines humaines [1].

(*) Séance du 16 novembre 1953.

[1] En même temps que, par son diverticule austral, il servait de refuge aux formes archaïques (Australopithèques et autres) successivement refoulées en périphérie par les progrès de l'hominisation.

Mais ce centre, si actif qu'il ait été, doit-il être regardé comme *le seul et unique* foyer d'hominisation actuellement reconnaissable à la surface de la Terre ? Telle est la question que je voudrais soulever ici.

Chez les paléoanthropologistes une tendance se manifeste en ce moment à *identifier* simplement entre eux Australopithèques (Afrique) et Méganthropes (Java), Télanthrope (Afrique) et Pithécanthrope (Java), *Homo rhodesiensis* (Afrique) et *H. soloensis* (Java), comme si la nappe humaine toute entière (vivante et fossile) se déployait autour d'un axe unique d'évolution.

Cette simplification tentante me paraît être présentement une source de difficultés et de confusion.

Dans l'état actuel de nos connaissances, la meilleure façon de grouper les Hominiens et Parahominiens du Pléistocène inférieur ne serait-elle pas de les distribuer, non pas autour d'un seul, mais autour de *deux* centres (ou axes) d'évolution (l'un situé en Afrique orientale, l'autre en Indomalaisie) : chacun de ces deux centres (ou axes) possédant *ses anneaux propres* de formes successivement « australopithécoïdes », « pithécanthropoïdes » et « néanderthaloïdes »; mais un seul des deux (le centre africain) ayant réussi à dépasser (sans avorter) le stade néanderthaloïde, et à émerger planétairement sous forme d'*Homo sapiens* ?

Tel est le schème, en tous cas, auquel, soit en Extrême-Orient, soit en Afrique, je me trouve continuellement ramené par mes études sur le terrain

Pour satisfaire aux données de l'expérience [2], les deux centres en question, je m'empresse d'ajouter, ne sauraient être regardés comme radicalement indépendants l'un de l'autre, mais plutôt comme résultant de la rupture précoce d'un front originellement continu d'évolution [3]. L'hypothèse ici présentée reste donc fidèle, au fond, à la notion d'une Humanité monophylétique. Mais elle nous rappelle opportunément que si, grâce aux généticiens, nous commençons à comprendre par quel mécanisme élémentaire se forment les Espèces, en revanche nous n'avons encore que des idées extêmement vagues sur les contours, la structure, la « morphologie » d'un phylum à ses origines, et plus généralement sur tout ce qu'on pourrait appeler *les figures* (ou « patterns ») *de Spéciation.*

---

[2] C'est-à-dire pour rendre compte du remarquable parallélisme et du remarquable synchronisme observables dans le processus d'hominisation, soit en Afrique, soit en Indomalaisie.

[3] *Cf.* l'apparition simultanée — aux deux extrémités de l'Ancien Monde — de deux groupes distincts d'Antilopes strepsicères, en Afrique et en Asie (Chine), au Pliocène.

IMMUNOLOGIE. — *A l'occasion du trentième anniversaire de la découverte de l'anatoxine diphtérique et du principe des anatoxines et des vaccinations anatoxiques.* Note de M. **Gaston Ramon.**

Le 10 décembre 1923, dans une Note présentée, en notre nom, devant l'Académie des Sciences ([1]) par Émile Roux qui avait découvert, trente-cinq années auparavant, la *toxine diphtérique* ([2]), nous annoncions que cette toxine, qui sous l'influence de l'aldéhyde formique et de la chaleur *a perdu complètement sa nocivité,* mais qui, par contre, *a conservé intégralement son aptitude à floculer en présence de l'antitoxine spécifique, est capable de provoquer, chez l'animal d'expériences, l'apparition et le développement de l'immunité.*

C'est à cette toxine ainsi transformée et possédant ces propriétés caractéristiques : innocuité totale, pouvoir floculant et pouvoir immunisant, qu'était donné le nom d'*anatoxine,* nom choisi d'accord avec Émile Roux lui-même.

Dans cette même Note, après avoir donné, à l'appui de nos affirmations, quelques résultats expérimentaux, nous précisions : « De très nombreux essais comparatifs de floculation *in vitro* et d'immunisation *in vivo* (chez le Cobaye en particulier), nous ont permis de constater qu'une anatoxine se montre d'autant plus immunisante qu'elle flocule en présence d'une plus grande quantité d'antitoxine et plus rapidement : l'activité floculante peut donc servir à mesurer le pouvoir immunisant ».

Nous concluions : « *L'anatoxine trouve naturellement son emploi dans l'immunisation et l'hyperimmunisation des animaux; de plus, grâce à son innocuité* (vérifiée en premier lieu sur nous-même) ([3]) *et au degré très élevé d'immunité qu'elle est capable de conférer, elle paraît également indiquée pour la vaccination antidiphtérique de l'enfant* ».

Toujours dans cette même Note du 10 décembre 1923, nous mentionnions que : « des expériences encore en cours nous permettent d'affirmer dès maintenant que ce que nous venons de dire de la toxine diphtérique est applicable avec quelques modifications de détail à *d'autres toxines :* la toxine tétanique en particulier ».

Antérieurement à cette communication princeps à l'Académie des Sciences, nous avions fait connaître le *phénomène de floculation* dans les

---

([1]) G. Ramon, *Comptes rendus,* **177**, 1927, p. 1338. Pour plus de détails, consulter encore G. Ramon, *Ann. Inst. Pasteur,* **38**, 1924, p. 1; *Paris Médical,* 1924, et *Revue d'Immunologie* 1953 (novembre-décembre) sous presse. Ce dernier Mémoire est dédié à Émile Roux.

([2]) *Voir* notre communication précédente : *Comptes rendus,* **237**, 1953, p. 1129.

([3]) C'est à la demande expresse d'Émile Roux que nous dûmes ajouter ce détail dans notre Note.

mélanges de toxine et d'antitoxine diphtériques [4] et nous en avions tiré tout de suite parti pour établir une méthode de dosage, *in vitro*, de l'antitoxine dans le sérum antidiphtérique [5]; méthode dont Thorvald Madsen et S. Schmidt au Danemark [6], Stanhope Baynes-Jones aux États-Unis [7], etc. confirmèrent immédiatement la valeur. De plus, après avoir étudié le phénomène de floculation eu égard, cette fois, à la toxine diphtérique ayant subi l'influence de différents agents physiques ou chimiques, en particulier l'aldéhyde formique et la chaleur, nous posions (en juin 1923) [8] la question suivante : « *Une toxine qui a ainsi perdu toute sa toxicité, mais qui a gardé intacte sa propriété floculante, est-elle encore immunisante et dans quelle mesure* ? »

Notre Note du 10 décembre 1923 répondait bientôt et par l'affirmative à cette question et mettait en évidence l'*anatoxine diphtérique* ainsi que le *principe des anatoxines* et des *vaccinations anatoxiques*.

D'ailleurs dans une autre Note présentée, quelques mois après, en avril 1924, à l'Académie des Sciences, par Émile Roux également [9], nous montrions qu'en dehors des toxines microbiennes (toxine diphtérique, toxine tétanique, etc.), des toxines végétales comme l'*abrine*, la *ricine*, des *poisons d'origine animale* comme les *venins*, peuvent être convertis en *anatoxines*, en *anavenins* et nous déclarions : « Les toxines microbiennes, les toxalbumines végétales, les venins constituent le groupe très important des antigènes toxiques dont précisément la toxicité est toujours un obstacle, lorsqu'il s'agit de s'en servir pour conférer l'immunité. Les résultats concordants obtenus dans chacune de ces catégories, soit avec la toxine diphtérique, soit avec l'abrine, soit avec le venin de cobra, montrent la possibilité de transformer les antigènes toxiques en antigènes inoffensifs, en « *anatoxines* », *ce qui facilite grandement l'immunisation des animaux et fournit aussi, dans nombre de cas, un moyen anodin de préserver l'homme d'affections graves* ».

Ces quelques renseignements et citations de publications rendent compte de l'*enchaînement de nos recherches*; ils montrent comment, en l'espace d'un an à peine, nous avons été amené à la conception et à la « réalisation » de l'anatoxine diphtérique et des autres anatoxines. En fait, dans cette conception et dans cette réalisation, à l'idée de la *détoxication totale* de la toxine s'ajoute celle de la *conservation de la propriété floculante et de la pro-*

---

(4) G. Ramon, *C. R. Soc. Biol.*, 86, 1922, p. 661.

(5) G. Ramon, *C. R. Soc. Biol.*, 86, 1922, p. 711 et 813; *Ann. Inst. Pasteur*, 37, 1923, p. 1001.

(6) *Voir* S. Schmidt, *C. R. Soc. Biol.*, 88, 1923, p. 105.

(7) S. Stanhope Baynes-Jones, *J. Immunology*, 1924, p. 481.

(8) G. Ramon, *C. R. Soc. Biol.*, 89, 1923, p. 3.

(9) G. Ramon, *Comptes rendus*, 178, 1924, p. 1436.

priété immunisante, la première servant à apprécier, pratiquement, la valeur de la seconde. Et, que l'on nous permette de le dire, il s'agissait bien là d'une découverte car ainsi que l'a écrit Claude Bernard :

« *La découverte, c'est l'idée qui se rattache au fait nouveau, c'est l'idée neuve qui surgit à propos d'un fait trouvé par hasard ou autrement* ».

L'idée neuve, c'était celle du *pouvoir immunisant* rattaché au *fait nouveau* qui était le maintien du *pouvoir floculant d'une toxine privée entièrement de sa nocivité.* Et le titre même de la Note présentée sous notre signature, en décembre 1923, exprimait l'idée nouvelle et sa réalisation, en ces termes : « *sur le pouvoir floculant et sur les propriétés immunisantes d'une toxine diphtérique rendue atoxique* (*anatoxine*) ».

Dans la suite immédiate, nous avons poursuivi l'étude expérimentale de l'anatoxine diphtérique, prise comme type des anatoxines. Nous avons annoncé qu'à ses propriétés fondamentales : *innocuité, pouvoir floculant, activité immunisante,* s'en ajoutent d'autres que nous avons décelées et décrites : la *spécificité stricte,* la *stabilité,* l'*irréversibilité,* etc. Nous avons fixé les normes de contrôle de l'*innocuité* de l'anatoxine chez l'animal d'expériences le plus sensible à la toxine, le Cobaye, et nous avons établi la technique d'évaluation de l'*activité antigène et immunisante* à l'aide de la floculation.

Nous avons, en outre, précisé le *mode d'action de l'anatoxine,* insistant sur le fait que bien que *totalement dépourvue de toxicité, de tout pouvoir pathogène,* l'anatoxine est bien capable de provoquer et de développer la production d'antitoxine au même titre que la toxine possédant tout son pouvoir toxique. Ce fait, soit dit en passant, allait à l'encontre de la doctrine pastorienne selon laquelle l'état réfractaire (dû aux « virus-vaccins » pastoriens ou jenneriens) s'acquiert au prix d'une atteinte bénigne de la maladie provoquée par les germes vivants de virulence atténuée sans doute, mais qui sont encore doués d'un pouvoir pathogène plus ou moins élevé.

L'ensemble des propriétés bien définies de l'anatoxine qui la sépare entièrement de la toxine d'où elle est issue, son mode d'action bien particulier, faisaient de l'anatoxine, en 1923, une *substance nouvelle* et lui conféraient une existence propre.

Ainsi était pleinement justifié et mérité le nom *d'anatoxine* qui lui était donné, dès sa naissance, d'accord avec Émile Roux.

Était-il un parrainage plus qualifié que celui de l'auteur de la découverte de la toxine diphtérique et de son étude expérimentale, que celui du plus éminent des disciples de Pasteur ?

La méthode de vaccination au moyen de l'anatoxine diphtérique ainsi expérimentalement créée et bientôt confirmée dans sa valeur par des essais effectués chez l'Homme lui-même (chez l'Enfant comme chez l'Adulte)

devait entrer rapidement dans la pratique en France et à l'étranger. Dans une prochaine publication nous dresserons le bilan de trente années d'application mondiale de cette méthode.

ASTRONOMIE. — *Sur un modèle de Galaxie.*
Note de M. **Alexandre Dauvillier.**

L'auteur suggère un modèle de Galaxie autonome fonctionnant en cycle fermé, dans lequel la désintégration et la synthèse des éléments, l'évolution stellaire et l'évolution galactique, sont étroitement associés. Il souligne l'importance cosmogonique des amas globulaires stellaires et de l'électromagnétisme cosmique.

Dans une précédente Note [1] nous avons montré que le rayonnement cosmique n'était pas issu d'un Univers construit sur le modèle de « l'atome primitif » et qu'il résultait de phénomènes électromagnétiques superficiels stellaires intragalactiques contemporains. La présente Note a pour but de suggérer un modèle de galaxie en équilibre dynamique, à vie très longue, indépendant de l'expansion relativiste de l'espace intergalactique.

L'hypothèse d'un état primitif constitué d'hydrogène ou de poussière primordiale homogène, continuellement reprise depuis Kant, nous paraît inadéquate. La fumée cosmique n'est pas une matière simple, primitive. C'est un sous-produit résultant d'une longue élaboration cosmique, ayant nécessité l'organisation préalable d'un substratum d'éléments et de corps célestes. L'hypothèse d'un début récent de l'Univers, formé à l'origine de matière hyperdense, est incompatible avec l'évolution des éléments chimiques, des étoiles et des galaxies. Elle n'est pas exigée par l'*expansion récente de la fraction d'espace* qui nous est accessible (10^{-3}). L'ensemble des faits astronomiques plaide, au contraire, en faveur d'une longue évolution. Nous voulons montrer que les éléments se détruisent et se reforment sans cesse dans la Galaxie, que l'évolution des étoiles est associée à l'évolution galactique et que l'électromagnétisme est le « remontoir » s'opposant à la dégradation de l'énergie dans l'Univers. Une telle évolution cyclique est compatible avec l'expansion qui n'intéresse pas l'amas galactique local.

Les travaux de Hubble ont montré que l'hypothèse de Jeans, selon laquelle les étoiles étaient issues de noyaux galactiques gazeux, devait être abandonnée. Par contre, son hypothèse d'une évolution galactique, depuis la forme sphérique douée d'une faible rotation initiale, jusqu'à la forme elliptique à rotation rapide, expulsant étoiles et matière interstellaire le long de ses spires, semble devoir être retenue. Si nous y ajoutons l'hypothèse que cette matière se résoud en *amas globulaires* satellites, qui

---

[1] A. Dauvillier, *Comptes rendus*, 227, 1948, p. 1003.

alimentent le noyau, nous obtenons un mécanisme fonctionnant en circuit fermé, dont nous allons examiner les propriétés.

On sait que, dans les bras des spirales, la masse des étoiles est du même ordre que celle des gaz et des fumées. Ces matériaux cosmiques sont généralement considérés comme le reliquat d'une formation primitive d'étoiles. Nous les considérons, au contraire, comme dus à une multitude d'émissions stellaires, depuis les protubérances du type solaire, les expulsions du type β Lyræ, jusqu'à celles des étoiles de la classe U Geminorum, des novæ et des supernovæ. On conçoit ainsi que les noyaux galactiques et les amas globulaires en soient dépourvus, car ils ne s'y produisent pas, ou en sont chassés par la pression de radiation.

Dans ce modèle, les supergéantes bleues, présentes dans les spires, ne sont pas dues à l'accrétion spontanée de gaz et de fumées, qui sont portés à une très haute température et chargés par les effets photoélectriques, mais résultent de leur capture par les naines blanches, jouant le rôle de « noyaux de condensation », par suite de leur gravité superficielle très élevée. Les galaxies sphériques et les amas, ne concentrant pas ces matériaux dans leur plan équatorial, sont dépourvus de ces étoiles à vie brève qui redonnent des naines blanches ou obscures.

Les étoiles et les matériaux cosmiques, expulsés par leur vitesse propre, la force centrifuge et la pression de radiation, gravitent dans l'espace sphérique, d'environ 80 000 années-lumière de rayon, occupé par les amas globulaires. La matière diffuse s'y refroidit et tend à s'agglomérer en masses sphériques se résolvant en géantes rouges. L'apparition simultanée de 10^5 de ces étoiles pour constituer un amas globulaire pose un problème qui sera exposé ultérieurement.

Les travaux de H. Shapley et de V. M. Slipher ont montré que ces amas se dirigeaient vers le noyau galactique avec des vitesses voisines de 300 km/s. Ils s'y dispersent en amas ouverts. Les géantes rouges y évoluent en naines qui, expulsées dans les spires, y produisent des novæ et des supernovæ en engendrant des étoiles hyperdenses, les étoiles à nébuleuses « annulaire » ou irrégulière, les nébuleuses obscures ou brillantes, les gaz et la fumée cosmique. Ce cycle a une durée de quelques dizaines de milliards d'années, de l'ordre de celle de l'évolution stellaire.

Les naines blanches, nées dans les spires, rentreront dans le cycle par collisions stellaires au sein des amas globulaires. Si la probabilité d'une rencontre stellaire est de l'ordre de 10^9 ans au niveau du Soleil, on peut estimer qu'elle est 10^6 fois plus grande au centre d'un amas. Il en résulterait l'apparition d'un nouveau type de supernova, non encore observé, sa probabilité d'apparition exigeant un temps de l'ordre du millénaire. Les étoiles doubles et multiples résultent des captures ayant lieu, à la faveur de ces hautes densités stellaires, au centre du noyau galactique.

Dans le modèle proposé, les amas globulaires se renouvellent sans cesse et l'équilibre est obtenu par l'expulsion d'une masse solaire par an aux confins des spirales. Cette circulation matérielle à travers la Galaxie fait qu'elle ne présente pas, — comme les amas sphériques —, un équilibre statistique, mais un équilibre dynamique.

Si, par ce mécanisme, nous rendons compte de la conservation approchée de la matière au cours du cycle galactique, nous devons encore rendre compte de la conservation des éléments chimiques. L'hydrogène et le deutérium, le lithium, le béryllium et le bore, sont consommés dans les noyaux stellaires. La vie des radioéléments lourds n'excède guère 5.10^9 ans. L'hydrogène est remis en liberté par les désintégrations nucléaires provoquées par les rayons cosmiques, mais ceux-ci détruisent tous les éléments présents dans la matière interstellaire à raison de nombreux noyaux par quantum. La densité des rayons cosmiques, *au niveau du Soleil*, est égale à 10^{-13} ergs.cm^{-3} et est du même ordre que celle des photons, ce qui indique un rapport entre l'électromagnétisme cosmique et l'énergie thermonucléaire stellaire. L'électromagnétisme apparaît ainsi — par l'intermédiaire des rayons cosmiques — comme le remontoir s'opposant à la dégradation quantique de l'énergie dans la Galaxie.

Nous pensons que les éléments sont continuellement reconstitués dans les spirales, au centre des étoiles hyperdenses, grâce à la haute densité qui peut atteindre 10^{12} g.cm^{-3} et aux températures de plusieurs milliards de degrés qui y règnent. Ils sont *brusquement* libérés, lors de la destruction des naines blanches, au centre des amas globulaires. Les considérations développées par R. Alpher, W. Bethe et G. Gamow pour rendre compte de l'abondance cosmique des éléments à partir de l' « explosion » de l' « atome primitif » s'appliquent apparemment d'une manière plus simple à un tel mécanisme. On conçoit ainsi que les mélanges isotopiques diffèrent dans les étoiles, alors que selon la conception de l' « atome primitif », la composition de la matière doit être partout quantitativement la même. L'abondance des éléments est ainsi un effet statistique pouvant varier quelque peu d'une galaxie à une autre. L'absence des éléments Li, Be, B, dans le rayonnement cosmique est ainsi justifiée.

Ce modèle de galaxie, s'il est autonome, n'est cependant pas un monde fermé. S'il ne rayonne pas de rayons cosmiques, il perd continuellement des ondes électromagnétiques et des neutrinos. Sa masse s'amenuise. Il tend à se disperser en galaxies irrégulières qui se réuniront pour former une nouvelle galaxie sphérique évoluant à son tour. Quant à la radiation émise, elle accroît, par sa pression et son absorption, l'énergie cinétique de la matière absorbante dispersée dans les autres galaxies.

ZOOLOGIE. — *Contribution à nos connaissances de l'*Hydroctena.
Note de M. **Constantin Dawydoff.**

Les morphologistes qui essayaient d'éclaircir le problème des relations génétiques entre les Cténophores et les Cœlentérés typiques ont été obligés en premier lieu de constater une particularité frappante que présente l'organisation de tous les Cténaires (et les Cténophores planarisés, même sessiles, ne font pas exception à cette règle, au moins à l'état jeune). Il s'agit de la présence sur leur pôle aboral d'un organe sensoriel. Or, on s'accordait à admettre autrefois que chez les Cœlentérés typiques le pôle en question est complètement dépourvu de la localisation des sensations. Actuellement cette manière de voir doit être abandonnée. J'ai décrit, en effet, en 1904, une Narcoméduse *Hydroctena Salenskii* Daw. (que j'avais trouvée dans les mers d'Indonésie) qui possède aussi à son pôle apical un organe sensoriel très compliqué. Après la parution de mon Mémoire (Dawydoff, 1904), Woltereck a mis en évidence à son tour la présence d'une plaque syncypitale sensorielle chez une Narcoméduse abyssale de la Méditerranée. De même, chez les larves d'une Trachoméduse, le pôle apical (selon la description du même auteur) évolue aussi dans la direction sensitive.

C'est surtout l'organe sensoriel aboral de *Hydroctena* qui a attiré l'attention des morphologistes. En effet, je l'avais décrit comme bâti sur le plan du statocyste des Cténophores, c'est-à-dire muni de deux otolithes soutenus dans la cupule qui les renferme par deux ressorts qui émanent du fond épaissi de cette cupule.

Cet état de chose ne laisse, semblerait-il, aucun doute : l'organe sensoriel aboral des Cténaires et d'*Hydroctena* sont des formations homologues.

Cette manière d'interpréter les choses, basée sur une série de coupes que j'ai préparées d'un des trois échantillons d'*Hydroctena*, rapportés des Indes Néerlandaises, a provoqué des critiques. Devant ce scepticisme W. Salensky à qui j'avais dédié ma Méduse, a décidé, vu l'importance du problème, d'entreprendre une étude complémentaire en sacrifiant pour cela un exemplaire d'*Hydroctena* que je mis à sa disposition. Les événements de 1917 ont forcé Salensky à quitter Pétrograd. Ainsi, il n'a pu exécuter ses recherches qu'au cours de son séjour au Laboratoire de Sébastopol, juste avant sa mort.

Je n'avais plus de contact immédiat avec mon maître regretté. Pourtant, dans une lettre qu'il m'écrivit avant sa mort il me fit brièvement connaître que les résultats qu'il avait obtenus en étudiant son échantillon d'*Hydroctena* se distinguaient sensiblement, en ce qui concerne l'organe aboral, de ceux auxquels m'avaient conduit mes propres études et ne permettaient pas d'homologuer cet organe avec la formation structurale

quasi-semblable des Cténophores. Ce fut là tout ce que j'appris par la lettre de Salensky. Les événements de cette époque en Russie ne m'ont pas permis de retrouver les préparations de Salensky, pas plus que ses notes ou ses croquis. Bref, pendant longtemps je considérais les résultats de ses recherches comme disparus et c'est seulement en 1939 que mon ami Redikortzev m'informa qu'il se trouvait en possession des préparations de Salensky, mais qu'il lui manquait le moyen de me les expédier. Sur ma demande il exécuta à mon intention une série de beaux croquis concernant la structure de l'organe aboral de ma Méduse telle qu'elle se présente sur les coupes transversales préparées par Salensky dans la moitié aborale du corps.

Un coup d'œil sur ces croquis me suffit pour me rendre compte que la ressemblance entre l'organe aboral d'*Hydroctena* et celui des Cténophores n'est que superficielle. Notons tout d'abord que l'échantillon utilisé par Salensky pour son étude complémentaire, a été beaucoup mieux conservé que l'individu qui m'a servi pour ma propre étude. Or, sur les figures de Redikortzev on voit très nettement que chacun des deux otolithes localisés dans la cupule du statocyste est renfermé dans une mince membrane et que cette membrane se continue sur toute l'étendue de son, soi-disant, « ressort » jusqu'au niveau de sa base. Ce dispositif nous permet de rétablir la structure réelle de l'appareil statocystique de l'organe qui nous occupe. Ce dernier se présente d'une tout autre manière que je ne l'avais pensé auparavant. Il ne reste maintenant aucun doute : chaque otolithe de l'organe aboral d'*Hydroctena*, contrairement à celui du statocyste des Cténaires, n'est pas une formation libre par sa nature, mais présente une portion intégrale d'un tout fixé par sa partie basilaire au fond de la cupule aborale de l'animal et enveloppé par une paroi membraneuse. Il me semble certain que ce « tout » ne représente autre chose qu'une tentaculocyste fortement réduite, formation structurale appartenant à la catégorie des tentaculocystes de certaines Hydroméduses. En ce qui concerne le prétendu faisceau de poils que soutient le statolithe d'*Hydroctena* et que j'avais homologué au ressort du statocyste des Cténophores, à en juger d'après les figures de Redikortzev, il ne représente autre chose qu'une agglomération serrée de filaments raides qui constituent l'axe du tentaculocyste.

En résumé, à la lumière des recherches de Salensky nous devons concevoir maintenant l'organe apical d'*Hydroctena* non pas comme le statocyste des Cténophores, mais comme une dépression de l'aire apicale sensitive contenant deux tentacules à otolithes (tentaculocystes).

Somme toute, *Hydroctena* est une Hydroméduse dont les deux statorhabdomes (suivant la terminologie de Delage et Hérouard) se sont déplacés vers le pôle aboral, où ils sont installés dans la dépression ciliée.

M. **Georges Darrieus** présente à l'Académie un Ouvrage de M. René Bidard : *Thermopropulsion des avions, Turbines et Compresseurs axiaux,* dont il a écrit la *Préface.* L'auteur, qui enseigne depuis plusieurs années sur ce sujet à l'École supérieure d'Aéronautique et auquel la technique des grilles d'aubes doit maintes contributions originales, a rassemblé dans ce Traité, outre une étude approfondie, suivant la théorie de l'aile portante, de cet élément principal des turbomachines modernes, un exposé détaillé des principes d'établissement, ainsi que de la construction des turbocompresseurs et des turbines à gaz, qui constituent les turboréacteurs.

M. **Henri Humbert** dépose sur le Bureau deux nouveaux fascicules de la *Flore de Madagascar et des Comores* publiés sous sa direction : 65e *Famille, Polygonacées,* par A. Cavaco, et 186e *Famille, Lobéliacées,* par F. E. Wimmer.

ÉLECTIONS.

Par la majorité absolue des suffrages, MM. **Hilmar Johannes Backer** et **Jean Andrieux** sont élus Correspondants pour la Section de Chimie en remplacement de M. *Paul Karrer,* élu Associé étranger et de M. *Arnold Frederik Holleman,* décédé.

DÉSIGNATIONS.

L'**Institut Pasteur** invite l'Académie à se faire représenter à la Cérémonie qui aura lieu le 11 décembre prochain dans le Grand Amphithéâtre de la Sorbonne, sous la Présidence de M. le Président de la République assisté de MM. André Marie, Ministre de l'Éducation Nationale et Coste-Floret, Ministre de la Santé publique et de la Population, à l'occasion du Centième anniversaire de la naissance de **Émile Roux**.

Sont désignés : M. **Robert Courrier**, qui tiendra la place réservée à M. le Président de l'Académie, empêché, et MM. **Emmanuel Leclainche**, **Gabriel Bertrand**, **Maurice Javillier**, **Edmond Sergent**, **Émile Roubaud**, **Jacques Duclaux**, **Gaston Ramon**, **Jacques Tréfouël**, **Antoine Lacassagne**, **Maurice Lemoigne**.

CORRESPONDANCE.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Vladimiro Nucci. *I principi fondamentali della conoscenza.*

2° MATTHIAS MATSCHINSKI. *Systèmes de tourbillons sujets à certaines conditions de minima. Application à la formation des rides éoliennes, des dunes, etc. — Sur les formations hexagonales.*

3° ALESSANDRO VENEROSO. *Filatura a freddo.*

ALGÈBRE. — *Sur une propriété des polynomes récurrents.* Note de M. **MAURICE PARODI**, présentée par M. Henri Villat.

Considérons une matrice carrée d'ordre n, à éléments réels $A=(a_{ij})$, en forme de continuant

$$A=\begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & 0 & \dots & 0 & 0 \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} & \dots & 0 & 0 \\ .. & .. & .. & \dots & . & . \\ 0 & 0 & 0 & \dots & a_{n,n-1} & a_{n,n} \end{pmatrix}.$$

Si les éléments symétriques par rapport à la diagonale principale sont de même signe, on sait que les valeurs caractéristiques de A sont réelles car en effectuant sur A une transformation du type $H^{-1}AH$, où H est une matrice diagonale à éléments réels positifs b_{ii}, on peut la mettre sous la forme équivalente

$$\begin{pmatrix} a_{11} & \sqrt{a_{12}a_{21}} & 0 & \dots & 0 & 0 \\ \sqrt{a_{12}a_{21}} & a_{22} & \sqrt{a_{23}a_{32}} & \dots & 0 & 0 \\ \dots\dots & .. & \dots\dots & \dots & . & . \\ 0 & 0 & 0 & \dots & \sqrt{a_{n,n-1}a_{n-1,n}} & a_{nn} \end{pmatrix}.$$

Il apparaît, d'autre part, puisque les produits $a_{ij}a_{ji}$ sont positifs $(i\neq j)$, que si l'on suppose les éléments diagonaux positifs, cette matrice aura les mêmes valeurs caractéristiques que la matrice déduite de A en y remplaçant tous ses éléments par leurs valeurs absolues.

Considérons alors les polynomes $P_n(x)$ définie par la relation de récurrence

$$(1)\qquad f_1(n+1)P_n(x)+[\varphi(n)-x]P_{n-1}(x)+f_2(n)P_{n-2}(x)=0\qquad (n\geqq 2)$$

avec $P_0=1$, $P_{-1}=0$ et $\varphi(k)\geqq 0$ pour tout k entier.

On voit facilement que la matrice qui a pour valeurs caractéristiques les zéros de $P_n(x)$, peut, par une transformation analogue à celle que nous avons considérée à propos de A, se mettre sous la forme

$$\begin{pmatrix} \varphi(n) & \sqrt{f_1(n)f_2(n)} & 0 & \dots & 0 \\ \sqrt{f_1(n)f_2(n)} & \varphi(n-1) & \sqrt{f_1(n-1)f_2(n-1)} & \dots & 0 \\ \dots\dots\dots\dots & \dots\dots\dots & \dots\dots\dots\dots\dots\dots & \dots & . \end{pmatrix}$$

Il en résulte que si pour toute valeur entière de k, les coefficients $f_1(k)$ et $f_2(k)$ sont de mêmes signes, les polynomes $P_n(x)$ définis par (1) auront les mêmes

zéros que les polynomes $Q_n(x)$ définis par la relation de récurrence

$$|f_1(n+1)|\,Q_n(x)+[\varphi(n)-x]\,Q_{n-1}(x)+|f_2(n)|\,Q_{n-2}(x)=0 \qquad (n\geqq 2)$$

avec $Q_0=1$, $Q_{-1}=0$.

De ce résultat, dans le cas particulier où $\varphi(k)=0$ pour tout k, on peut déduire la propriété classique des polynomes $P_n(x)$, d'avoir tous leurs zéros non nuls symétriques par rapport à l'origine.

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Une remarquable identité.* Note de M. **Étienne Halphen**, présentée par M. Paul Montel.

L'étude d'une classe particulière de fonctions hypergéométriques, que nous avons nommées « fonctions factorielles » (1), nous a donné l'identité suivante, où x est quelconque *réel* en particulier

$$(1)\qquad \int_0^\infty e^{-z^2}(\cos xz+\sin xz)\frac{dz}{\sqrt{z}}=\int_0^\infty e^{-\left(z-\frac{x}{2}\right)^2}\frac{dz}{\sqrt{z}}.$$

Voici une démonstration directe, due à M. Morlat :

Chacune des intégrales figurant dans (1) définit une fonction de x développable en série de Taylor; il suffit de montrer que les deux développements sont identiques.

Or, les coefficients de $x^n/n!$ sont égaux respectivement :

à gauche, à

$$\int_0^\infty e^{-z^2}(-)^{\left[\frac{n}{2}\right]}z^n\frac{dz}{\sqrt{z}}=\frac{(-)^{\left[\frac{n}{2}\right]}}{2}\Gamma\left(\frac{n}{2}+\frac{1}{4}\right)=F(n)$$

comme on le constate en développant en série les fonctions trigonométriques;

à droite, à

$$\frac{1}{2^n}\int_0^\infty e^{-z^2}H_n(z)\frac{dz}{\sqrt{z}}=G(n),$$

où H_n est le polynome d'Hermite d'ordre n.

On obtient la valeur de $G(n)$ en calculant la valeur de la dérivée $n^{\text{ième}}$ de $e^{-(z-x/2)^2}$ pour $x=0$.

Il s'agit d'identifier $F(n)$ et $G(n)$. Or, tous les deux vérifient l'équation de récurrence

$$\frac{X(n)}{X(n-2)}=\frac{3-2n}{4}$$

Pour $F(n)$, c'est évident (relation de récurrence classique sur Γ)

(1) Certains auteurs les nomment « Fonctions de Hermite » car elles constituent une extension naturelle des polynomes de Hermite (voir *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 684).

Pour $G(n)$, la relation ci-dessus résulte de l'équation de récurrence des polynomes de Hermite :

$$H_n(z) = 2z\,H_{n-1}(z) - 2(n-1)\,H_{n-2}(z).$$

D'où l'on déduit en effet que

$$G(n) = \frac{1}{2^{n-1}}\left\{\int_0^\infty e^{-z^2} H_{n-1}(z)\sqrt{z}\,dz + (1-n)\int_0^\infty e^{-z^2} H_{n-2}(z)\frac{dz}{\sqrt{z}}\right\}$$

et en intégrant par parties le premier terme du membre de droite, il vient :

$$G(n) = \frac{3-2n}{4}\,G(n-2).$$

Il est facile de vérifier que les coefficients $F(n)$ et $G(n)$ sont égaux pour $n=0$ et $n=1$, d'où résulte l'identité annoncée.

Remarques. — 1° Le développement en série sous le signe $\int$ (par rapport à x) dans le membre de droite de (1), puis l'intégration terme à terme et l'identification de la série obtenue avec celle que fournit le membre de gauche, conduisent à des identités arithmétiques de la forme

$$\frac{1}{0!\,m!} + \frac{1.5}{4!\,(m-2)!} + \frac{1.5.9.13}{8!\,(m-4)} + \ldots + \frac{1.5.9.13\ldots[1+4(m-1)]}{(2m-4)!\,2!}$$
$$= \frac{1}{2!\,(m-1)!} + \frac{1.5.9\ldots}{6!\,(m-3)!} + \ldots + \frac{1.5.9\ldots(1+4m)}{(2m-2)!\,1!}$$

pour tout nombre pair m.

Ces identités résultent donc de (1); il est facile de les vérifier pour des valeurs modérées de n; mais il semble plus difficile d'en donner une démonstration générale purement arithmétique.

2° Il existe une identité plus générale, où $\sqrt{z}$ est remplacé par $z^{(1/2)-a}$ à l'un des membres, et par $z^{(1/2)+a}$ à l'autre membre ($a < 1/2$) : c'est en fait une extension de la formule de « reflexion » de la fonction Γ.

GÉOMÉTRIE. — *Sur les groupes d'holonomie des variétés riemanniennes non symétriques.* Note de M. **Marcel Berger**, présentée par M. Joseph Pérès.

Lorsqu'il est irréductible et non isomorphe à l'un des cinq groupes exceptionnels, le groupe d'holonomie homogène restreint d'une variété riemannienne non symétrique ne peut être que : pour V_{2n+1} : $SO(2n+1)$; pour V_{4n+2} : $SO(4n+1)$, $SU(2n+1)$ $U(2n+1)$; pour V_{4n} $SO(4n)$, $SU(2n)$, $U(2n)$, $Sp(n)$, $T^1 \otimes Sp(n)$, $SU(2) \otimes Sp(n)$, avec les deux exceptions : $SO(7)$ pour V_8, $SO(9)$ pour V_{16}.

1. Les notations et les définitions sont celles de [1]. Nous étudions ici encore l'algèbre de Lie Σ du groupe d'holonomie homogène Ψ d'une variété V_m *irré-*

[1] M. Berger, *Comptes rendus*, **237**, 1953, p. 472.

ductible simplement connexe. Supposons Ψ *semi-simple* et de *première classe*. D'après ([2]) on peut alors écrire $\psi = \psi_1 \otimes \psi_2$ et deux cas peuvent se présenter :

ou bien ψ_1(resp. ψ_2) admet une représentation réelle irréductible Ψ_1 (resp. Ψ_2) dans R^n(resp. R^ν). Alors $\Psi = \Psi_1 \otimes \Psi_2$ et Σ est définie par la formule en matrices réelles

$$\Sigma_{l\lambda, m\mu} = G_{lm}\delta_{\lambda\mu} + \delta_{lm}\Xi_{\lambda\mu}.$$

D'après ([1]), le tenseur dérivé du tenseur de courbure est alors nul;

ou bien ψ_1(resp. ψ_2) admet une antiinvolution de deuxième espèce, définie sur les $2p$(resp. 2π) variables complexes de ψ_1(resp. ψ_2) par les formules : $Z_l = \bar{z}_{l'}$, $Z_{l'} = -\bar{z}_l$ (resp. $T_\lambda = \bar{t}_{\lambda'}$, $T_{\lambda'} = -\bar{t}_\lambda$). ψ admet alors une représentation réelle irréductible Ψ dans $R^{n\nu}$, définie par les $n\nu$ variables réelles, $x_{l\lambda}$, $x_{l\bar{\lambda}}$, $x_{\bar{l}\lambda}$, $x_{\bar{l}\bar{\lambda}}$ telles que $z_{l\lambda} = x_{l\lambda} + ix_{\bar{l}\bar{\lambda}}$, $z_{l'\lambda'} = x_{l\lambda} - ix_{l\lambda}$, $z_{l\lambda'} = x_{l\bar{\lambda}} + ix_{\bar{l}\lambda}$, $z_{l'\lambda} = -x_{l\bar{\lambda}} + ix_{\bar{l}\lambda}$. On trouve alors pour Σ des formules qui entraînent, par une méthode analogue à celle de ([1]), que le tenseur dérivé du tenseur de courbure est nul *si p et π sont* > 1. Si $p = \pi = 1$, on retrouve $SO(4) = SU(2) \otimes SU(2)$.

2. V_m étant toujours irréductible et simplement connexe, supposons maintenant que Ψ soit *simple*. D'après ([3]), ψ peut s'obtenir de la façon suivante : il existe pour la structure de groupe simple de ψ, p groupes *fondamentaux* ψ_i, $(i = 1, \ldots, p)$ dont les variables sont $z_1^{(i)}$, $z_2^{(i)}$, ... ψ est alors le groupe qui indique comment les ψ_i transforment la variable $(z_1^{(1)})^{h_1} \otimes (z_1^{(2)})^{h_2} \otimes \ldots \otimes (z_1^{(p)})^{h_p}$ et celles que l'on en déduit par les transformations de ψ. Si au moins deux des h_i sont $\neq 0$ ou si au moins un des h_i est > 1, le tenseur dérivé du tenseur de courbure est encore nul et ceci même en considérant les groupes du type $T^1 \otimes \psi$ ou $SU(2) \otimes \psi$ lorsque ceux-ci peuvent se présenter.

3. V_m étant toujours irréductible et simplement connexe, supposons maintenant que Ψ soit un groupe *fondamental d'une structure de groupe simple non exceptionnelle*. En prenant exhaustivement les groupes fondamentaux ψ indiqués dans ([4]) et en étudiant leurs algèbres de Lie ainsi que celles des groupes Ψ correspondants, on trouve que le tenseur dérivé du tenseur de courbure est nul sauf [une multiplication éventuelle par T_1 ou $SU(2)$ étant possible] pour les groupes fondamentaux suivants : $SO(n)$, $SU(n)$, $Sp(n)$ et un groupe isomorphe à $SO(7)$ [resp. $SO(9)$] opérant dans R^8(resp. R^{16}).

4. En passant au revêtement universel et en tenant compte des groupes qui peuvent être multipliés par T^1 ou par $SU(2)$, on obtient ainsi pour toute variété riemannienne non symétrique le théorème suivant :

([2]) E. CARTAN, *Œuvres complètes*, partie I, 2, p. 624-627.

([3]) E. CARTAN, *loc. cit.*, partie I, 1, p. 355.

([4]) E. CARTAN, *Loc. cit.*, Partie I, 1, p. 386-393 et 512-517.

THÉORÈME. — *Lorsqu'il est irréductible et non isomorphe à l'un des groupes simples exceptionnels, le groupe d'holonomie homogène restreint d'une variété riemanienne non symétrique ne peut être que :*

pour V_{2n+1} : $SO(2n+1)$;
pour V_{4n+2} : $SO(4n+2)$, $SU(2n+1)$, $U(2n+1)$;
pour V_{4n}: $SO(4n)$, $SU(2n)$, $U(2n)$, $Sp(n)$, $T^1 \otimes Sp(n)$, $SU(2) \otimes Sp(n)$.
Il faut ajouter pour V_8 : $SO(7)$ *et pour* V_{16} : $SO(9)$.

L'algèbre de Lie de $SU(2) \otimes Sp(n)$ est formée des matrices antisymétriques Σ_{IJ} satisfaisant aux relations

$$\Sigma_{ab} = \Sigma_{\bar{a}\bar{b}} = \Sigma_{a^\star b^\star} = \Sigma_{\bar{a}^\star \bar{b}^\star} \tag{1}$$

$$a \neq b \; \Sigma_{a\bar{b}} = -\Sigma_{\bar{a}^\star b^\star} = -\Sigma_{\bar{a}b} = \Sigma_{a^\star \bar{b}^\star} \tag{2}$$

$(a, b = 1, 2, - n;\ a^\star, b^\star = 2n+1, - 3n;\ \bar{a}, \bar{b} = n+1, - 2n;\ \bar{a}^\star, \bar{b}^\star = 3n+1, - 4n)$,

$$a \neq b \; \Sigma_{ab^\star} = \Sigma_{\bar{a}^\star \bar{b}} = -\Sigma_{a^\star b} = -\Sigma_{\bar{a}\bar{b}^\star}, \tag{3}$$

$$a \neq b \; \Sigma_{a\bar{b}^\star} = -\Sigma_{\bar{a}^\star b} = \Sigma_{\bar{a}^\star b^\star} = -\Sigma_{a^\star \bar{b}}, \tag{4}$$

$$\Sigma_{aa^\star} - \Sigma_{\bar{a}^\star \bar{a}} \quad \text{indéndant de } a, \tag{5}$$

$$\Sigma_{a\bar{a}} - \Sigma_{a^\star \bar{a}^\star} \quad \text{indépendant de } a, \tag{6}$$

$$\Sigma_{a\bar{a}^\star} - \Sigma_{\bar{a}a^\star} \quad \text{indépendant de } a. \tag{7}$$

L'algèbre de Lie de $T^1 \otimes Sp(n)$ [resp. $Sp(n)$] est formée des matrices antisymétriques Σ_{IJ} satisfaisant aux relations (1), (2), (3), (4), (5) [resp. (1), (2), (3), (4)] et en supprimant les conditions $a \neq b$ dans les relations (2) et (4) [resp. (2), (3) et (4)]. On peut aussi préciser les algèbres de Lie des deux exceptions mentionnées. Nous poursuivrons, dans une prochaine publication, la réduction de σ.

GÉOMÉTRIE. — *Sur les transformations affines d'une variété riemannienne.*
Note de M. **KATSUMI NOMIZU**, présentée par M. Joseph Pérès.

Une méthode pour l'étude des transformations affines d'une variété riemannienne.

1. Soit V une variété riemannienne connexe et différentiable. Elle admet une connexion affine dite connexion riemannienne. Soient A(V) et I(V) le groupe de toutes les transformations affines de V et celui de toutes les transformations isométriques de V. On sait (¹) que A(V) est un groupe de Lie dont I(V) est un sous-groupe fermé. On désigne par $A_0(V)$ et $I_0(V)$ la composante connexe de l'identité de A(V) et I(V) respectivement. V est dite réductible ou irréductible selon que le groupe d'holonomie homogène Ψ de V est réductible ou non.

(¹) K. NOMIZU, *Bull. A. M. S.*, 59, 1953, p. 48.

LEMME 1. — *Soient* V_1 *avec* ds_1^2 *et* V_2 *avec* ds_2^2 *deux variétés riemanniennes et* φ *une transformation affine de* V_1 *sur* V_2. *Si les deux variétés sont irréductibles, alors* $\varphi^*.ds_2^2 = c\,ds_1^2$ *où c est une constante* > 0.

LEMME 2. — *Soit* $\varphi \in A(V)$. *S'il existe un point* $p \in V$ *tel que* φ *induit une transformation isométrique de l'espace tangent* T_p *en p sur l'espace tangent* $T_{\varphi(p)}$ *en* $\varphi(p)$ *alors* $\varphi \in I(V)$.

Soit V irréductible et soit p un point quelconque de V. Si l'on désigne par $|X|$ la longueur d'un vecteur tangent $X \in T_p$, il résulte du Lemme 1 qu'on a un homomorphisme $c(\varphi)$ de $A(V)$ dans le groupe multiplicatif de tous les nombres réels positifs tel que $|\varphi.X| = c(\varphi)|X|$. Si K est un sous-groupe compact de $A(V)$, on a $c(\varphi) = 1$ pour tout $\varphi \in K$. Le lemme 1 entraîne

THÉORÈME 1. — *Soit* V *une variété riemannienne irréductible. Tout sous-groupe compact de* $A(V)$ *est contenu dans* $I(V)$.

2. Dans le cas général, soit p un point quelconque fixé de V. Étant donnée une transformation $\varphi \in A(V)$, on prend un chemin quelconque τ joignant p et $\varphi(p)$ et considère la transformation linéaire $\tau^{-1}.\varphi$ de l'espace tangent T_p dans lui-même, où τ^{-1} désigne aussi le déplacement parallèle le long du chemin τ^{-1}. Si T' est un sous-espace de T_p invariant par le groupe d'holonomie homogène Ψ_p, on voit aisément que $\tau^{-1}.\varphi.T'$ est aussi un sous-espace de T_p invariant par Ψ_p; il ne dépend pas du choix du chemin τ de p à $\varphi(p)$. φ définit ainsi canoniquement une substitution $s(\varphi)$ de l'ensemble des sous-espaces de T_p invariants par Ψ_p. D'ailleurs T' et $s(\varphi).T'$ sont équivalents dans le sens suivant : il existe un automorphisme α de Ψ_p et une transformation linéaire ρ de T' sur $s(\varphi).T'$ tels que $\rho(hX) = \alpha(h).\rho X$, $h \subset \Psi_p$, $X \in T'$.

LEMME 3. — $\varphi \in A(V) \to s(\varphi)$ *est un homomorphisme.*

LEMME 4. — *Soit* $\varphi(t)$ *un sous-groupe à un paramètre de* $A_0(V)$. *Alors il existe un sous-groupe* $\rho(t)$ *à un paramètre de transformations linéaires de* T_p *tel que* $\rho(t)T' = s(\varphi(t)).T'$ *pour un sous-espace quelconque* T' *invariant par* Ψ_p *et le produit scalaire* $(\rho(t)X, Y)$ *est continu en t et en* $X, Y \in T_p$.

Dans le lemme 4, en effet, on prend le chemin $\tau_t : \tau_t(s) = \varphi(s).p$, $0 \leq s \leq t$, et $\rho(t) = \tau_t^{-1}.\varphi(t)$.

3. Soit $T_p = T_0 + T_1 \ldots + T_r$ la décomposition canonique de G. de Rham [2] de T_p par Ψ_p : T_0 est la partie euclidienne, c'est-à-dire, le plus grand sous-espace sur lequel Ψ_p est trivial, chaque $T_i (1 \leq i \leq r)$ irréductible, et tous les $T_i (0 \leq i \leq r)$ sont deux à deux orthogonaux. Cette décomposition est unique. Or si $\varphi(t)$ est un sous-groupe à un paramètre de $A_0(V)$, on voit, en utilisant le lemme 4 et l'unicité de la décomposition canonique, que $s(\varphi(t)).T_i = T_i$ pour chaque t et pour chaque i, $0 \leq i \leq r$. $A_0(V)$ étant un groupe de Lie connexe, on en déduit en vertu du lemme 3.

LEMME 5. — $s(\varphi).T_i = T_i$, $0 \leq i \leq r$, pour tout $\varphi \in A_0(V)$.

---

(2) G. DE RHAM, *Comm. Math. Helv.*, 26, 1952, p. 328-344.

Supposons maintenant que $\dim T_0 \leqq 1$. On peut montrer l'existence des homomorphismes $\varphi \to c_i(\varphi)$, $0 \leqq i \leqq r$, de $A_0(V)$ dans le groupe de tous les nombres réels positifs tels que $|\varphi . X| = c_i(\varphi)|X|$ pour $X \in T_i$. Il en résulte le théorème suivant.

THÉORÈME 2. — *Si la partie euclidienne d'une variété riemannienne* V *est de dimension* $\leqq 1$, *alors :*

1° *Tout sous-groupe compact de* $A_0(V)$ *est contenu dans* $I(V)$;

2° *Tout sous-groupe de Lie connexe semi-simple de* $A_0(V)$ *est contenu dans* $I_0(V)$;

3° *Le sous-groupe dérivé* $[A_0(V), A_0(V)]$ *est contenu dans* $I_0(V)$.

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Statistique de polygones et de polyèdres.* Note de M. **MATTHIAS MATSCHINSKI**, présentée par M. Émile Borel.

On considère : notion générale de la statistique de polygones et de polyèdres et ses applications (§ 1), analogie entre la réciprocité géométrique et les probabilités inverses (§ 2), statistique pour les cas de deux dimensions (§ 2) et de trois dimensions (§ 3), et exemple d'application : un problème de la pétrographie mathématique (§ 4). Le symbole R*a* indique 1 : *a*. L'adjectif « moyen » est souvent omis.

1. Considérant en Géométrie certaines propriétés de polygones et des polyèdres (n, le nombre des côtés; μ, le nombre des arêtes s'entrecroisant dans un sommet; e, k, f, les nombres des sommets, des arêtes et des faces d'un polyèdre, etc.) on suppose habituellement que ces grandeurs sont essentiellement entières. Cependant pour traiter de nombreux problèmes théoriques et pratiques d'application, il convient de considérer, au lieu de figures et de corps isolés, leurs séries, dont les éléments considérés séparément ne sont qu'accessoires; seules les caractéristiques moyennes et les distributions statistiques sont le sujet d'étude. Dans ce sens on peut introduire par exemple la notion d'une figure à 3,5 sommets. Par exemple le plan est rempli sans cavités (*voir* § 2 et *fig.* 1) par les pentagones ayant $\mu = 3, 3. \ldots$. Ces séries peuvent être très différentes; on ne considère ici que les séries formées par des figures (ou des corps) remplissant sans cavités la surface (ou l'espace). Des exemples sont souvent observés dans la nature : systèmes des lignes de sols géométriques (1), (2), fissures de basaltes (1), formes géométriques de la convection thermique [tourbillons de Bénard (2), (3)], systèmes des tourbillons près de dunes ou de rides (1), etc. Théorie élémentaire de ces formations sur un plan, *voir* (1). Le phénomène dans ce cas est déterminé par (A) : $Rn + R\mu = 0{,}5$.

(1) M. MATSCHINSKI, *Bull. Soc. Géol. Fr.*, 6e série, t. **2**, fasc. 7-9, 1952, p. 641; *Ann. Géophys.*, n° 4, 1952, p. 402; *Comptes rendus*, **231**, 1950, p. 1282.

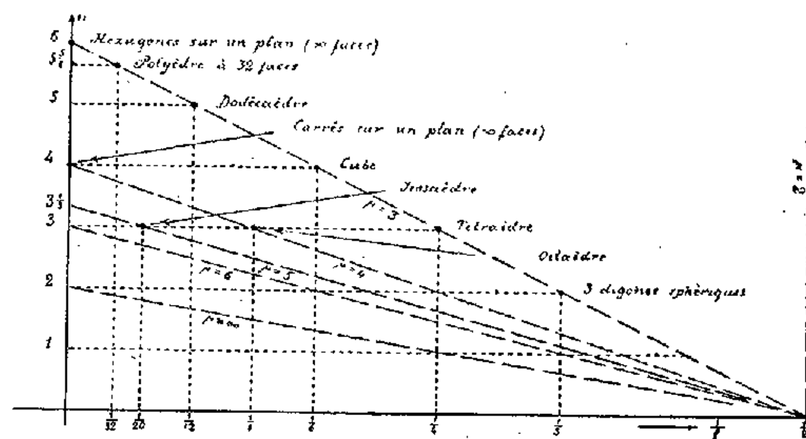
(2) J. WASIUTINSKI, *Hydrodynamics of stars and planets*. Édit. J. Dybwad, Oslo, 1946.

(3) H. BENARD, *Ann. Chim. et Phys.*, 7e série, **23**, 1901, p. 62-114.

2. Soient $W_1(n_{\text{locale}}, \mu)$ la probabilité de $n_{\text{loc.}}$ pour μ donnée et $W_2(\mu_{\text{locale}}, n)$ celle de $\mu_{\text{loc.}}$ pour n donnée. W_1 est la probabilité inverse pour W_2 et vice-versa. Construisant des polygones secondaires à μ côtés autour de sommets et plaçant en même temps dans les polygones primaires les sommets formés par n côtés croisés, on ne change pas les probabilités; ici le principe de l'uniformité ([1]) est applicable; $W_1(n_{\text{loc.}}, \mu) = W(n_{\text{loc.}}, \mu)$; $W_2(\mu_{\text{loc.}}, n) = W(\mu_{\text{loc.}}, n)$;

$$n = \int n_{\text{loc.}} W(n_{\text{loc.}}, \mu)\, dn_{\text{loc.}} = g(\mu); \qquad \mu = \int \mu_{\text{loc.}} W(\mu_{\text{loc.}}, n)\, d\mu_{\text{loc.}} = g(n).$$

Enfin (B) : $g[g(n)] = n$, dont une solution est (A). [(A) n'est pas la seule solution; sur les hypothèses supplémentaires de mélange, etc., nous ne nous arrêtons pas ici.] Dans le cas d'une surface non plane, fermée (f, k, e, les nombres de tous les polygones, de toutes les arêtes, de tous les sommets), par une simple énumération ou en comptant on obtient les corrélations très connues (C) : $2k = e\mu = fn$, et l'on introduit n et μ « réduites » : $nf:(f-1)$ et $\mu e:(e-1)$. En substituant ces valeurs dans (A), on trouve (D) : $Rn + R\mu = 0,5 + Rk$, formule d'Euler étendue aux nombres non entiers de côtés et de sommets. Pour des buts pratiques, on se borne aux nombres fractionnaires; mais il n'existe aucunes difficultés d'étendre (D) aux nombres irrationnels. La formule (D) sous la forme de la corrélation linéaire entre n et Rf est représentée par la figure 1 où l'on voit également les cas classiques.



Ainsi la statistique sur la surface est déterminée par les trois formules (C) et (D). Parmi n, μ, e, k, f, *deux* sont arbitraires et sont sujettes aux mesures par énumération ou en comptant.

3. Pour établir la statistique de polyèdres on considère statistiquement non seulement n et μ, mais aussi e, k et f. Les moyennes correspondantes possèdent évidemment les propriétés : $\overline{e\mu} = \bar{e}.\bar{\mu}$ et $\overline{nf} = \bar{n}.\bar{f}$. Les formules (C) et (D) sont ici valables pour les valeurs moyennes de e, k, f. Considérons M polyèdres remplissant sans cavités un espace euclidien ou non euclidien. Soient F, K, E les nombres de toutes les faces, de toutes les arêtes, de tous les sommets. Soient : μ_1, μ_2, μ_3 les nombres des arêtes, des faces, des corps se trouvant statistiquement autour d'un sommet; λ, le nombre de corps se touchant (statistiquement) par une arête. Les grandeurs (G_1) : f, k, e, n, μ sont respec-

tivement équivalentes aux (G) : μ_1, μ_2, μ_3, λ, μ; les liaisons entre (G) sont analogues aux (C) et (D). Pour les grandeurs non moyennes : M, F, K, E analogues aux f, k, e non moyennes de 2 on a les corrélations énumératives analogues aux (C). De plus, une condition trigonométrique a lieu. Ainsi on a 10 équations (L) : $2k = e\mu = fn$; $Rn + R\mu = 0{,}5 + Rk$; $2\mu_2 = \mu\mu_3 = \lambda\mu_1$; $R\lambda + R\mu = 0{,}5 + R\mu_2$; $2F = fM$; $\lambda K = kM$; $2K = \mu E$; (P) Rel. trig. pour 13 grandeurs : f, k, e, n, μ, λ, μ_1, μ_2, μ_3, M, F, K, E; *trois* d'entre elles sont sujettes aux mesures par énumération ou en comptant.

4. Sauf les applications indiquées (*voir* § 1), considérons la détermination des caractéristiques statistiques d'un espace à N-dimension d'après sa « section ». Cas $N = 2$. Soit Δ une distribution de polygones dans un plan euclidien, caractérisée par n et μ. Ni Δ, ni n et μ ne nous sont connues. A l'aide de « mesures » sur un segment AB (« section ») nous ne connaissons que m, le nombre des intersections des côtés avec ce segment. La densité est (Q) : $t = m : \text{seg AB}$. Si le segment est « représentatif », on obtient que αt^2 côtés de polygones se trouvent sur l'unité de surface. Des mesures ou des hypothèses supplémentaires sont nécessaires pour déterminer les grandeurs n et μ. Supposons par exemple Σ^2 (le nombre de polygones sur l'unité de surface) connu. Ici $n\Sigma^2 = 2\alpha t^2$ et l'on détermine (S) : $n = 2\alpha(t : \Sigma)^2$ et μ [*voir* (A)]. Cas $N = 3$. Ici, contrairement au cas $N = 2$, tout est déterminable sans hypothèses supplémentaires. Ce cas représente le problème de base de la pétrographie mathématique. La « section » est le plan d'une plaque mince. On compte d'abord les μ_{im} imaginaires, elles nous donnent $\lambda = \mu_{\text{im}}$. Ensuite [*cf.* (Q)] on détermine l^2, la densité des côtés de polygones et s^2, densité de polygones mêmes. Alors analogiquement à (S), on a (T) : $f = 2\beta(l : s)^2$. Les grandeurs λ et f connues, on calcule les autres de (G) et (G_1) à l'aide des neuf équations (L) et (P). Cette dernière est $\cos(\pi : \mu) = \sin(\pi : n) . \sin(\pi : \lambda)$. α et β sont les constantes statistiques.

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *La convection naturelle par la sphère* peu *chaude.* Note de M. **Pierre Vernotte**, présentée par M. Joseph Pérès.

La première approximation du phénomène thermique Θ lié à la convection naturelle est la conduction pure. La seconde est le résultat thermique des vitesses induites dans le fluide calculées en première approximation et rattachées à ce champ thermique. Il serait extraordinairement pénible d'aller au delà. Nous écrivons donc, sans les termes rectangles, les trois premières équations de Navier, où nous faisons figurer, en tant que force extérieure, la poussée archimédienne sur l'élément de fluide chaud, le champ de température étant celui de la conduction pure, et l'équation d'incompressibilité; les vitesses ainsi déterminées, on les porte dans le second membre de l'équation de la

chaleur, ce qui déterminera la seconde approximation du champ de température et la première approximation du « trouble convectif » apporté à la conduction pure. La suppression des termes rectangles dans les équations de Navier permet d'utiliser le mode de calcul appliqué par Stokes à la résistance visqueuse de la sphère, et l'on est ainsi ramené à la recherche des deux seules fonctions inconnues Θ et Ψ, selon le système d'équations

$$\Theta = \frac{\eta}{\rho g \beta} \Delta_4 \Psi, \qquad u = \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x\, \partial z}, \qquad v = \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y\, \partial z},$$

$$w = -\left(\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} \right), \qquad p = \eta \Delta_2 \frac{\partial \Psi}{\partial z} + \mathrm{C},$$

$$\mathrm{D}\Delta_2 \Theta = u \frac{\partial \Theta}{\partial x} + v \frac{\partial \Theta}{\partial y} + w \frac{\partial \Theta}{\partial z}.$$

C est une constante; p, la pression; u, v, w, sont les composantes de la vitesse; D, η, ρ, β, la diffusivité thermique, la viscosité, la densité et le coefficient de dilatation du fluide; g, l'accélération due à la pesanteur. Nous sommes en régime permanent et prenons comme variables géométriques la distance r au centre de la sphère de rayon R, et le rapport $m = z/r$.

Si le fluide est limité par une enceinte sphérique concentrique de rayon $\mathrm{R}' = \mu \mathrm{R}$, la solution du problème des vitesses s'obtient sans incident.

Le champ thermique de conduction pure étant $\Theta = \Theta_0[(\mathrm{R}/r) - (1/\mu)]$, la fonction Ψ sera de la forme

$$\Psi = \frac{\rho g \beta}{24 \eta} \Theta_0 \mathrm{R}\left(r^3 - \frac{r^4}{\mu \mathrm{R}} \right) + \left(\mathrm{A}_2 - \frac{\mathrm{B}_2}{10} r^3 \right) \mathrm{X}_1 + \left(\frac{\mathrm{A}_3}{6r} - \frac{\mathrm{B}_3}{14} r^4 \right) \mathrm{X}_2$$
$$+ \left(\frac{\mathrm{A}_4}{10} \frac{1}{r^2} - \mathrm{B}_4 r^5 \right) \mathrm{X}_3 + \ldots + \frac{\mathrm{C}_1}{r} + \frac{\mathrm{C}_2}{r^2} \mathrm{X}_1 + \left(\frac{\mathrm{C}_3}{r^3} + \mathrm{D}_3 r^2 \right) \mathrm{X}_2 + \left(\frac{\mathrm{C}_4}{r^4} + \mathrm{D}_4 r^3 \right) \mathrm{X}_3 \ldots,$$

les X étant les polynômes de Legendre en m, successifs.

D'après les propriétés de ces polynomes, les dérivées secondes de Ψ confèrent aux vitesses des expressions élégantes : pour la composante u, le terme en A_α conduit à $\mathrm{A}_\alpha r^{-\alpha-1} x (\mathrm{A}'_\alpha \mathrm{X}'_{\alpha+1} + \mathrm{A}''_\alpha \mathrm{X}'_{\alpha-1})$, le terme en B_α, à $\mathrm{B}_\alpha r^{\alpha-2} x (\mathrm{B}'_\alpha \mathrm{X}'_{\alpha-1} + \mathrm{B}''_\alpha \mathrm{X}'_{\alpha-3})$, les A et les B accentués étant des quantités numériques dont on possède l'expression en fonction de α, le terme en C_α conduit à $\alpha \mathrm{C}_\alpha r^{-\alpha-3} x \mathrm{X}'_{\alpha+1}$, et le terme en D_α, à $-(\alpha - 1) \mathrm{D}_\alpha r^{\alpha-4} x \mathrm{X}'_{\alpha-3}$; pour w, à A_α correspondent d'une façon analogue un terme en $r^{-\alpha} \mathrm{X}_{\alpha+1}$ et un terme en $r^{-\alpha} \mathrm{X}_{\alpha+3}$, à B_α, des termes en $r^{\alpha-1} \mathrm{X}_{\alpha-1}$ et en $r^{\alpha-1} \mathrm{X}_{\alpha-3}$, au terme en C_α correspond $\alpha(\alpha+1) \mathrm{C}_\alpha r^{-\alpha-2} \mathrm{X}_{\alpha+1}$, au terme en D_α, $(\alpha-1)(\alpha-2) \mathrm{D}_\alpha r^{\alpha-3} \mathrm{X}_{\alpha-3}$. On voit donc que, les coefficients étant dans les deux cas des fonctions de r, u/x se présentera sous forme d'un développement selon les dérivées $\mathrm{X}'(m)$, et w, sous forme d'un développement selon les $\mathrm{X}(m)$.

Les conditions aux limites à exprimer se réduisent à la nullité de la vitesse sur les deux sphères, c'est-à-dire $u = 0$, $w = 0$, pour $r = \mathrm{R}$, et $r = \mu \mathrm{R}$. D'après

ce qui vient d'être dit, on annulera les coefficients individuels des X'_i et des (X_j), ce qui fournit, pour le calcul de proche en proche des A, B, C, D, le nombre de relations linéaires nécessaires. Ceux d'indice pair sont nuls. Les développements paraissent convergents.

Si l'on fait croître indéfiniment le rayon R' de l'enceinte, les coefficients A_n, B_n, C_n, D_n tendent vers zéro à partir respectivement de A_5, B_3, C_3, D_5, mais il n'en résulte rien d'immédiat quant à l'évolution des vitesses, car r peut augmenter indéfiniment lui aussi, et dans des puissances d'exposant positif. Malgré cette grave complication, le calcul de la convection en milieu illimité semble pouvoir aboutir d'une façon beaucoup plus sûre s'il est conduit à partir d'une valeur finie de R'; car dans l'étude directe on rencontre maint paradoxe dont l'origine paraît être que les termes contenant le produit de l'échauffement infiniment petit Θ_0 ou de ses puissances par la distance r infiniment grande ou par ses puissances, ne peuvent être « uniformément petits », et ne constituent donc pas des termes négligeables.

Quand on possède une approximation du champ de vitesse, on obtient une intégrale approchée de l'équation en Θ au voisinage de $m=0$ et de $s=0\,(s=r-R)$ sous la forme d'une fonction de s^3/m. On trouve, conformément à notre théorie générale, que le coefficient de trouble convectif est, en première approximation, proportionnel à $\Theta_0^{1/3}$. (C'est seulement pour les valeurs moins faibles de Θ_0 qu'apparaîtrait la proportionnalité à $\Theta_0^{1/6}$.)

ÉLECTRICITÉ. — *Réponse d'un étage amplificateur à circuit antirésonnant à une tension d'entrée dont la fréquence instantanée varie linéairement en fonction du temps.* Note de M. **Paul Poincelot**, présentée par M. Louis de Broglie.

Je considère une tension de la forme

$$\mathrm{E}(t)=e^{i(\Omega t+\alpha t^2)} \tag{1}$$

qui peut être représentée par l'intégrale de Fourier,

$$\mathrm{E}(t)=\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-i\frac{\omega^2}{4\alpha}+i\omega t}\,d\omega \tag{2}$$

à un facteur constant près et en changeant l'origine des temps; il conviendra, dans le résultat final, de remplacer t par $t+(\Omega/2\alpha)$.

La tension (1) est appliquée à l'entrée d'un étage à tube électronique pentode, qui comprend, dans son circuit d'anode, un circuit antirésonnant comportant en parallèle une self-inductance L, une capacité C et une conductance G, suivant un schéma connu. La réaction d'anode du tube étant négligeable, la tension à la sortie peut être mise sous la forme

$$\mathrm{F}(\tau)=\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-i\frac{\omega_0^2}{4\alpha}z^2+i\tau z}\,\frac{z}{z^2-\dfrac{i}{\mathrm{Q}}z-1}\,dz, \tag{3}$$

où ω_0 désigne la pulsation d'accord, Q le coefficient de surtension du circuit et $\tau = \omega_0 t$.

On met facilement $f(\tau)$ sous la forme

(4) $$f(\tau) = z_1 \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-i\frac{\omega_0^2}{4\alpha}z^2 + i\tau z} \frac{dz}{z - z_1} - z_2 \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-i\frac{\omega_0^2}{4\alpha}z^2 + i\tau z} \frac{dz}{z - z_2},$$

(5) $$z_1 = \frac{i}{2Q} + \sqrt{1 - \frac{1}{4Q^2}}, \qquad z_2 = \frac{i}{2Q} - \sqrt{1 - \frac{1}{4Q^2}}.$$

Je dois calculer deux intégrales de la forme

(6) $$J = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{-i\frac{\omega_0^2}{4\alpha}z^2 + i\tau z}}{z - z_1} dz$$

qui, a un facteur constant près, deviennent

(7) $$J = e^{\alpha t^2} K,$$

avec

(8) $$K = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{-iz^2}}{z - v} dz,$$

(9) $$v = \frac{\omega_0}{2\sqrt{\alpha}} \left[\frac{i}{2Q} + \sqrt{1 - \frac{1}{4Q^2}} \right] - t\sqrt{\alpha}$$

$e^{\alpha t^2}$ représentant la tension de haute fréquence, les intégrales en sont l'enveloppe, que je considère uniquement dans ce qui suit

Je peux mettre K sous la forme

(10) $$K = v e^{-iv^2} M \qquad \text{avec} \quad M = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{-i(z^2 - v^2)}}{z^2 - v^2} dz.$$

J'ai calculé l'intégrale (10).

Le résultat est :

(11) $$f(\tau) = g(t) = z_1 K(v_1) - z_2 K(v_2)$$

avec

(12) $$K = i\pi e^{-iv^2} + \frac{1}{4} e^{i\left[\frac{\pi}{4} - \frac{v^2}{2}\right]} \sum_{n=+\infty}^{+\infty} (-1)^n i^n I_n(b) \left[J_{n-\frac{1}{2}}(a) - J_{n+\frac{1}{2}}(a) \right],$$

et

(13) $$(v_1, v_2) = \frac{\omega_0}{2\sqrt{\alpha}} \left[\frac{i}{2Q} \pm \sqrt{1 - \frac{1}{4Q^2}} \right] - t\sqrt{\alpha},$$

(14) $$\frac{v^2}{2} = a + ib.$$

La même méthode peut être appliquée à une chaîne de plusieurs étages.

ÉLECTRONIQUE. — *Influence du bruit de la lampe dans les oscillateurs.* Note (*) de M. **Augustin Blaquière**, présentée par M. Louis de Broglie.

L'auteur compare l'influence du bruit de grenaille et du bruit thermique sur le régime d'un autooscillateur à lampe.
Il vérifie que le bruit de la lampe est négligeable devant l'effet thermique lorsque le circuit oscillant est branché sur la grille, et prépondérant lorsque le circuit oscillant est branché sur la plaque.

Dans un Mémoire récent intitulé *Fluctuations d'amplitude et de phase d'un générateur à lampe* (1), I. Berstein remarque que le bruit de la lampe a un effet prépondérant devant celui des résistances. Dans notre analyse (2), au contraire, le bruit de la lampe apparaissait comme négligeable à côté de l'effet thermique dans le circuit résonnant. J'ai recherché l'origine de cette apparente contradiction, et je précise ici les conditions dans lesquelles l'une ou l'autre de ces conclusions doit être retenue.

La disparité des conclusions dérive d'une différence fondamentale entre les montages étudiés : I. Berstein considère un circuit oscillant branché sur la plaque tandis que je l'ai placé dans la grille, et l'influence du bruit est très différente dans les deux cas.

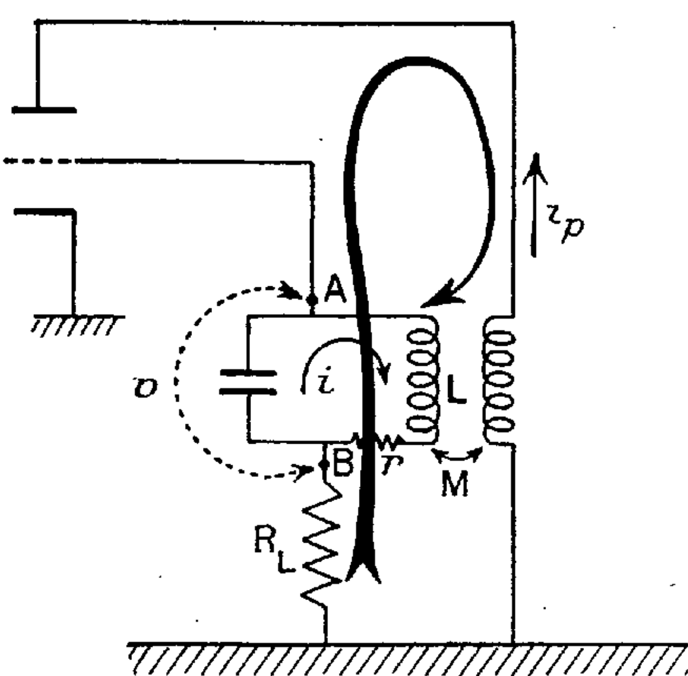


Fig. 1.

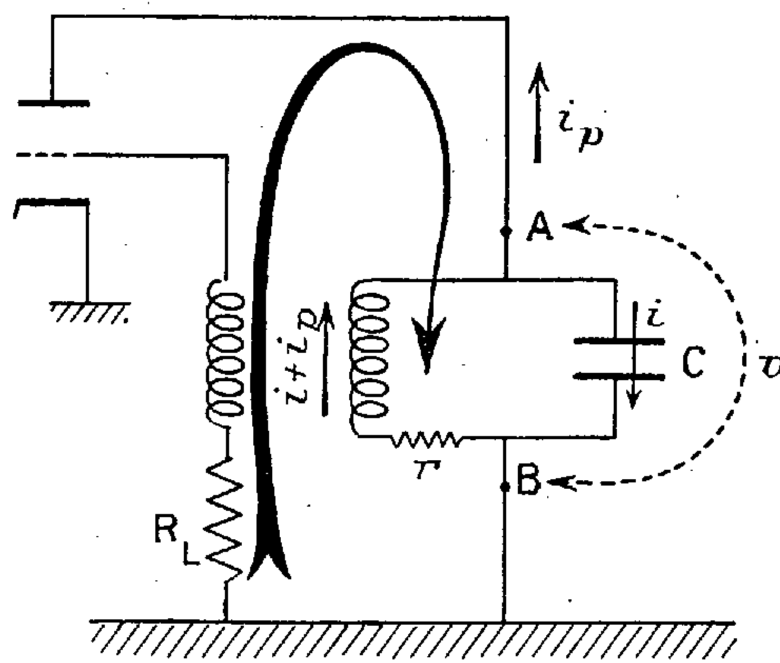


Fig. 2.

Dans le cas du montage-grille le schéma 1, dont la source de bruit est symbolisée par R_L, montre clairement que le bruit est injecté dans le circuit oscillant par la mutuelle M : les fluctuations du courant de plaque se transmettent au circuit oscillant par la voie de cette mutuelle M, *en y créant une force électro-*

(*) Séance du 28 octobre 1953.

(1) *Bull. Isvestia Acad. Sc. U. R. S. S.*, série physique 14, 1950, p. 145.

(2) *Ann. Radioélectr.*, 8, 1953, p. 36 et 153.

motrice aléatoire de mutuelle induction. On réduit donc l'effet du bruit de la lampe en réduisant le couplage M, ce qui est d'autant mieux réalisable que la surtension Q du circuit est plus grande. Ainsi l'effet du bruit de la lampe est d'autant plus faible que la qualité Q du circuit oscillant est meilleure.

Dans le cas du montage-plaque au contraire (*fig.* 2), les fluctuations du courant de plaque i_p dues à R_L réagissent directement sur le circuit oscillant *en y créant une force électro-motrice aléatoire de self induction.* La self L du circuit oscillant joue maintenant le rôle de la mutuelle M précédente, et l'effet du bruit de la lampe décroît avec L donc avec la surtension du circuit oscillant.

Ces phénomènes apparaissent fidèlement transcrits dans les équations de fonctionnement des deux circuits.

Lois de fonctionnement. — Par raison de simplicité, nous nous placerons en régime linéaire mais les résultats obtenus ont une validité générale.

Soient v la tension oscillante, prise pour variable, entre les bornes A et B du circuit oscillant, $E(t)$ et $E_L(t)$ les forces électro-motrices aléatoires de bruit engendrées par r et R_L, s la pente de la lampe. Les équations de fonctionnement sont :

$$(1)\qquad LC\frac{d^2v}{dt^2}+(rC+Ms)\frac{dv}{dt}+v=E+Ms\frac{dE_L}{dt}\cong E+jMs\omega_0E_L \qquad \text{(circuit-grille)},$$

$$(2)\qquad LC\frac{d^2v}{dt^2}+(rC+Ms)\frac{dv}{dt}+v=E+Ls\frac{dE_L}{dt}\cong E+jLs\omega_0E_L \qquad \text{(circuit-plaque)}.$$

L et M jouent donc bien des rôles symétriques ; ces équations permettent de comparer aisément les importances relatives du bruit thermique et du bruit de la lampe.

Circuit oscillant sur la grille. Équation (1). — Au voisinage de l'accrochage, on a $|Ms|\simeq rC$. Le terme $jMs\omega_0E_L$ se réduit donc à $jrC\omega_0E_L=jE_L/Q$, en concurrence avec le bruit thermique E. Les puissances de bruit engendrées par R_L et r ont donc des effets dans le rapport

$$\overline{\left(\frac{\frac{E_L}{Q}}{E}\right)^2}=\frac{1}{Q^2}\frac{\overline{E_L^2}}{\overline{E^2}}=\frac{1}{Q^2}\frac{R_L}{r}.$$

Dans le cas d'un circuit oscillant classique, avec $Q\simeq 100$, $r\simeq 1\,\Omega$, $s\simeq 2.10^{-3}\,A/V$, $R_L/r\simeq 1000$, on a $(1/Q^2)/(R_L/r)=1/10$. Dans le cas d'un circuit oscillant de grande surtension, tel qu'un quartz, avec $Q\simeq 10^6$, on a $(1/Q^2)/(R_L/r)=10^{-9}$.

Circuit oscillant sur la plaque. Équation (2). — Le terme de bruit de la lampe vaut $jLs\omega_0E_L=jQrsE_L$, en concurrence avec E. *Les puissances de bruit engendrée par* R_L *et r ont donc des effets dans le rapport*

$$\overline{\left(\frac{QrsE_L}{E}\right)^2}=(Qrs)^2\frac{\overline{E_L^2}}{\overline{E^2}}=(Qrs)^2\frac{R_L}{r}.$$

Pour le circuit oscillant classique précédent on a $(Qrs)^2/(R_L/r) = 40$. Pour le circuit de grande surtension précédent on trouve $(Qrs)^2/(R_L/r) = 4 \cdot 10^9$.

Conclusion de la discussion. — Dans le cas des circuits oscillants branchés sur la grille, le bruit de grenaille de la lampe peut donc généralement être négligé. Au contraire, lorsque le circuit oscillant est branché sur la plaque, l'effet de la lampe est prépondérant. L'effet de la lampe se manifeste d'autant plus que la surtension du circuit oscillant est plus grande : elle est en particulier très grande pour un quartz si l'on utilise ce branchement exceptionnel. L'index de qualité de la lampe, dans ce dernier cas est $s^2 R_L$, et il ne servirait à rien de choisir un tube à faible bruit (6 AK 5 par exemple), la diminution de R_L devant toujours être acquise au prix d'une augmentation de s. Enfin dans ce cas, il faudrait, de plus, tenir compte de l'effet de scintillation dont la théorie sera donnée ultérieurement.

On peut donc conclure que le circuit oscillant doit toujours être branché dans la grille lorsqu'il est important de réduire le bruit de fond d'un oscillateur.

ÉLECTRONIQUE. — *Mouvement d'un électron dans un ondulateur magnétique.* Note de MM. **René Combe** et **Marc Feix**, présentée par M. Louis de Broglie.

On résout rigoureusement les équations du mouvement de l'électron dans un ondulateur magnétique, dispositif produisant un champ magnétique constant et de répartition sinusoïdale dans l'espace, dont on envisage l'utilisation pour la production d'ondes électromagnétiques de très courte longueur d'onde.

Différents auteurs [1], [2], [3], ont proposé de produire des ondes électromagnétiques, dont la longueur se situerait notamment dans le domaine millimétrique, en utilisant le mouvement de l'électron dans un « ondulateur magnétique ».

Supposons que l'induction se réduise à une composante $B_y = B\cos\gamma x$, Ox étant la direction de propagation du faisceau d'électrons, le trièdre $Oxyz$ étant direct; en appelant e et m la charge et la masse au repos de l'électron, les équations du mouvement s'écrivent, dans le système d'unités Giorgi rationalisé :

$$(1)\qquad \frac{m}{\sqrt{1-\beta^2}}\frac{d^2x}{dt^2} = -e\frac{dz}{dt}B\cos\gamma x;$$

$$(2)\qquad \frac{m}{\sqrt{1-\beta^2}}\frac{d^2z}{dt^2} = e\frac{dx}{dt}B\cos\gamma x$$

avec $\gamma = 2\pi/l$, l étant la distance entre deux pôles magnétiques de même nom. Nous admettons que les électrons ont, au point O origine, une vitesse dirigée

(1) P. D. Coleman, *M. I. T. Quarterly Progress Report*, 1949, p. 76 et 1950, p. 52.

(2) H. Motz, *J. Appl. Phys.*, 22, 1951, p. 527.

(3) H. Motz, *J. Appl. Phys.*, 24, 1953, p. 826.

suivant Ox : $v = \beta c$, c étant la vitesse de la lumière. (On peut en effet montrer que si cette condition n'est pas satisfaite, la trajectoire moyenne de l'électron s'écarte de Ox; l'électron tendant à quitter l'ondulateur, les solutions correspondantes sont sans intérêt.) Diverses dispositions techniques peuvent être prises dans ce but ([3]). Alors, l'équation (2) s'intègre de la façon suivante :

$$\frac{m}{\sqrt{1-\beta^2}}\frac{dz}{dt} = \frac{eB}{\gamma}\sin\gamma x. \tag{3}$$

Substituons ce résultat dans (1) :

$$\frac{d^2x}{dt^2} + \frac{(1-\beta^2)e^2B^2}{2\gamma m^2}\sin 2\gamma x = 0. \tag{4}$$

L'équation (4) est l'équation classique du mouvement pendulaire. En tenant compte de la condition initiale, le temps t s'exprime en fonction de la coordonnée x, au moyen de l'intégrale elliptique de première espèce :

$$\gamma\beta ct = \int_0^{\gamma x}\frac{d(\gamma x)}{\sqrt{1-k^2\sin^2\gamma x}}, \tag{5}$$

en posant

$$k = \frac{\sqrt{1-\beta^2}\,eB}{\gamma m\beta c}. \tag{6}$$

Inversement

$$\sin\gamma x = \mathrm{sn}\,(\gamma\beta ct,\, k). \tag{7}$$

Il reste à intégrer l'équation (3), ce qui donne

$$\gamma z = \mathrm{Log}\,\frac{\mathrm{dn}\,(\gamma\beta ct) - k\,\mathrm{cn}\,(\gamma\beta ct)}{1-k}. \tag{8}$$

L'élimination du temps t entre (7) et (8) fournit l'équation de la trajectoire

$$\cos\gamma x = \mathrm{ch}\,\gamma z - \frac{1}{k}\,\mathrm{sh}\,\gamma z. \tag{9}$$

Cette trajectoire diffère peu d'une sinusoïde.

Il est intéressant de calculer l'élongation maxima $2a$ de l'électron suivant Oz. Lorsque cette valeur est atteinte,

$$\frac{dz}{dt} = 0, \qquad \sin\gamma x = 0, \qquad \mathrm{sn}\,(\gamma\beta ct) = 0, \qquad \mathrm{dn}\,(\gamma\beta ct) = 1, \qquad \mathrm{cn}\,(\gamma\beta ct) = -1;$$

$$a = \frac{1}{2\gamma}\,\mathrm{Log}\,\frac{1+k}{1-k}. \tag{10}$$

Plus intéressant est le calcul de la moyenne de la vitesse dx/dt prise sur une période

$$\bar{v} = \overline{\left(\frac{dx}{dt}\right)} = \bar{\beta} c. \tag{11}$$

En dérivant (7), on obtient

$$\frac{dx}{dt} = \beta c \, \mathrm{dn}(\gamma \beta c t). \tag{12}$$

On peut montrer que la moyenne de la fonction *dn*, prise sur une période, est égale à $\pi/2\mathrm{K}$, K étant l'intégrale elliptique complète de première espèce. Par suite :

$$\frac{\bar{\beta}}{\beta} = \frac{\pi}{2\mathrm{K}}. \tag{13}$$

Il est commode d'introduire un système (S′) d'axes $O'x'y'z'$. $O'x'$ coïncidant avec Ox, le deuxième système étant animé d'un mouvement de translation uniforme de vitesse $\bar{v}$ par rapport au premier. Dans ce système, la trajectoire de l'électron est une courbe fermée.

Ces résultats permettent d'effectuer le calcul des fréquences et des puissances des ondes émises par l'électron.

SPECTROSCOPIE. — *Nouvelle méthode d'observation de l'émission atmosphérique des raies* D *du sodium.* Note (*) de M. **Jacques-Émile Blamont**, présentée par M. Jean Cabannes.

Résultats préliminaires obtenus dans l'étude du rayonnement de l'atmosphère au moyen d'un analyseur de radiation à balayage magnétique de fréquence séparant 10^{-2} Å.

La diffusion de la lumière solaire par l'atmosphère complique l'étude de l'émission atmosphérique des raies D du sodium au crépuscule. Nous avions déjà essayé d'éliminer cette difficulté au moyen d'un filtre polarisant [1]. Le dispositif que nous présentons maintenant, beaucoup plus sélectif, est fondé sur le principe suivant :

Excitons par la lumière à étudier la résonance optique d'une vapeur métallique maintenue dans une cuve à pression constante. Les atomes de la vapeur choisissent dans la lumière incidente un intervalle étroit de fréquence $\Delta\nu$ autour de la fréquence de résonance ν_0 qui leur permet de monter dans l'état excité, puis de réémettre une lumière de même fréquence que la fréquence absorbée. Si l'on place la cuve dans un champ magnétique H la fréquence ν_0 sera modifiée selon les règles de l'effet Zeeman. Dans le cas simple de l'effet Zeeman normal, observé parallèlement au champ avec un analyseur circulaire, l'intensité de la lumière émise par la vapeur, lorsqu'on fait varier le champ, reproduit fidèlement le profil de la lumière excitatrice, à condition que la largeur de la raie

(*) Séance du 16 novembre 1953.

(1) J. Blamont et A. Kastler, *Ann. Géoph.*, 7, 1951, p. 73.

de résonance soit faible par rapport aux détails de ce profil. Dans le cas des raies D du sodium, l'existence de quatre composantes Zeeman pour la raie D_1 et six pour la raie D_2, et la complication supplémentaire de la structure hyperfine, rendent le profil obtenu très différent du profil réel. Nous appellerons $f(H)$ la réponse en fonction du champ, de l'appareil utilisant la vapeur de sodium en observation perpendiculaire au champ et en lumière totale (montage préliminaire pour des raisons de commodité).

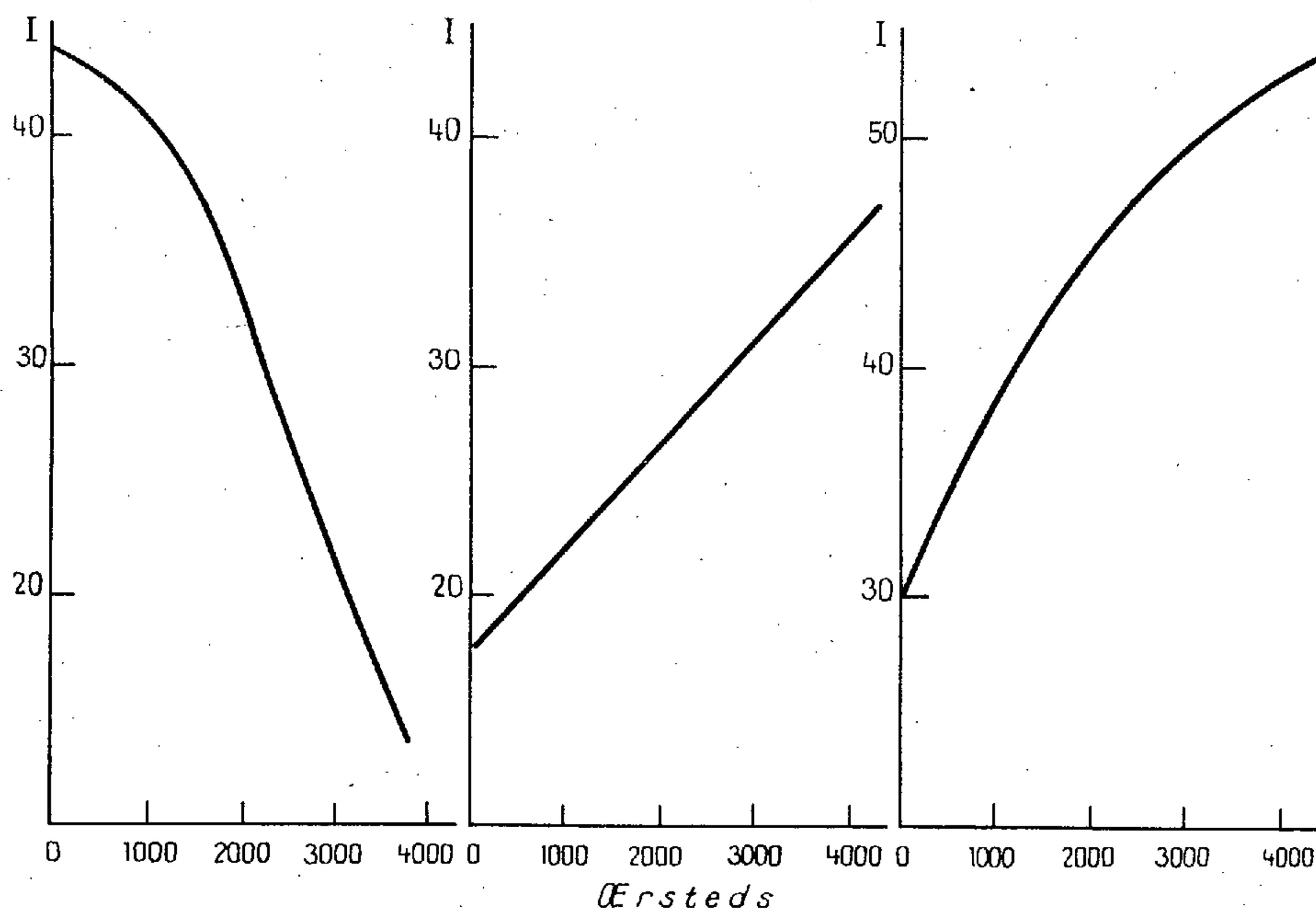


Fig. 1. — $f(H)$ au crépuscule. *Abscisses* : champ magnétique. — *Ordonnées* : réponse de l'appareil.
Fig. 2. — $f(H)$ à midi. *Abscisses* : champ magnétique. — *Ordonnées* : réponse de l'appareil.
Fig. 3. — $f(H)$ correspondant à une source blanche. (Température de la cuve : 140° C.)

Si l'on se propose d'étudier la lumière du ciel, on peut s'attendre à plusieurs profils différents :

Premier type. — La diffusion de la lumière solaire intervient seule : c'est alors le fond de la raie de Fraunhofer qui est responsable de l'excitation de la vapeur. Lorsqu'on augmente le champ on se place sur les ailes de la raie d'absorption, la courbe $f(H)$ sera donc une fonction croissante du champ.

Deuxième type. — L'émission des raies du sodium intervient seule : le profil excitateur est alors une raie d'émission d'une largeur que nous savons être de l'ordre de 2.10^{-2} Å ([2]). La courbe $f(H)$ sera donc une fonction décroissante du champ.

([2]) J. Bricard et A. Kastler, *Ann. Géoph.*, **1**, 1944, p. 53.

Troisième type. — Lumière solaire et raie d'émission sont en présence. La courbe $f(H)$ sera une fonction d'abord décroissante jusqu'à un minimum, puis de nouveau croissante. Remarquons que si l'émission est faible, il sera impossible de distinguer les types 1 et 3.

Nous avons monté l'expérience à l'Observatoire de Haute-Provence. La direction de la visée était le sud, la distance zénithale de 75°. La largeur de bande de la lumière excitatrice était réduite à 50 Å par un filtre interférentiel; on étudiait la réémission de la vapeur au moyen d'un multiplicateur d'électrons. Nous avons obtenu les résultats suivants :

Pour des dépressions solaires comprises entre 9 et 0° la courbe $f(H)$ est du deuxième type : on observe une émission (*fig.* 1). A partir du lever du Soleil, la courbe est complètement modifiée : $f(H)$ est une courbe croissante du premier type, on observe une raie d'absorption (*fig.* 2), mais l'interprétation en est délicate.

Il peut s'agir soit d'une diffusion par la basse atmosphère devenue très grande par rapport à l'émission du sodium dans la haute atmosphère, soit d'une baisse réelle de celle-ci par suite de la photoionisation des atomes de sodium de la haute atmosphère. L'excitation au laboratoire, dans les mêmes conditions, de la vapeur par une lumière blanche, dont l'intensité varie peu en fonction de la longueur d'onde, donne une courbe $f(H)$, non pas constante comme on s'y attendrait, mais croissante (*fig.* 3). Nous n'avons pas trouvé d'explication à ce phénomène.

Une étude systématique des particularités de l'expérience est en cours. Nous nous proposons de plus, d'étudier au moyen de raies présentant un effet Zeeman normal, le profil du fond des raies de Fraunhofer du Soleil.

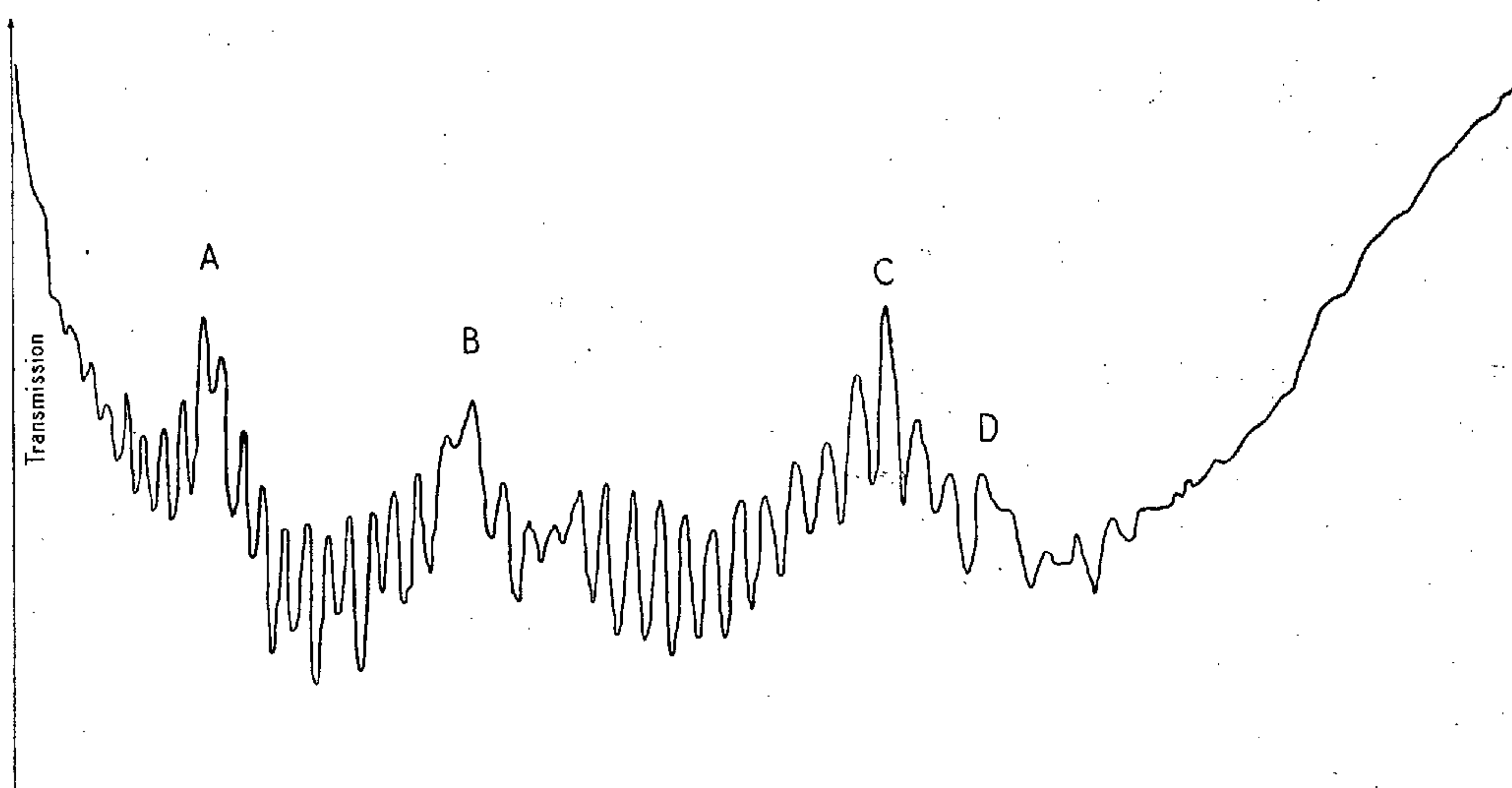
SPECTROSCOPIE. — *Le spectre de vibration de l'oxyde azoteux (bande $4\nu_2$).* Note de M. **Pierre Barchewitz**, Mme **Marie-Louise Grenier-Besson** et M. **Gilbert Amat**, présentée par M. Jean Cabannes.

Nous avons repris l'étude de la région de $4,3\,\mu$ où les bandes d'absorption de l'oxyde azoteux sont superposées à la bande d'absorption intense du gaz carbonique atmosphérique. La structure rotationnelle de N_2O étant plus serrée que celle de CO_2, on observe pratiquement la structure fine de CO_2 superposée à l'enveloppe des bandes de N_2O, l'apparence du spectre se modifiant considérablement quand varie l'intensité relative des bandes des deux corps. Des spectres correspondant à une pression résiduelle de gaz carbonique plus faible que celles réalisées précédemment ont permis d'étudier dans de meilleures conditions l'absorption de l'oxyde azoteux dans cette région.

L'interprétation des quatre lacunes A, B, C, D est la suivante :

A...........	N_2O	$2\nu_1+\nu_3$	4731 cm^{-1}	2e ordre
B...........	CO_2	ν_3	2349 »	1er »
C...........	N_2O	$4\nu_2$	2322 »	1er »
D...........	N_2O	$\nu_1+2\nu_2+\nu_3$	4630 »	2e »

Les autres lacunes observées dans le spectre semblent dues aux intersections des enveloppes des différentes bandes.



La nouvelle valeur (2322 cm^{-1}) ainsi obtenue pour le nombre d'onde de la bande $4\nu_2$ de l'oxyde azoteux doit être substituée à la valeur publiée précédemment (1) qui avait été déterminée dans des conditions expérimentales moins favorables (concentration trop forte du gaz carbonique résiduel, séparation imparfaite des différents ordres du réseau).

Cette nouvelle valeur expérimentale est en meilleur accord avec la valeur théorique que l'on peut déduire de la formule proposée par G. et L. Herzberg (2315 cm^{-1}). (Le calcul ne tient pas compte de la résonance de Fermi-Dennison).

L'observation du niveau $0\,4^0\,0$, troisième composante du triplet de résonance Σ^+ ($2\,0^0\,0$, $1\,2^0\,0$, $0\,4^0\,0$) permet théoriquement le calcul complet des niveaux d'énergie de la molécule N_2O en tenant compte de la résonance de Fermi-Dennison.

Pratiquement, pour que le calcul soit effectué avec une précision convenable, il est nécessaire de n'utiliser que des équations linéaires, ce qui exige la connaissance de deux autres multiplets de résonance parmi ceux qui n'ont pas encore été observés (doublet Π, triplet Π, quadruplet Σ^+, ...).

---

(1) G. Amat, P. Barchewitz et M. L. Grenier-Besson, *Comptes rendus*, **237**, 1953, p. 145.

SPECTROSCOPIE. — *Spectre de la prédécharge dans les étincelles de grande longueur.* Note de Mlle **Francine Rimbert** et Mme **Arlette Vassy**, présentée par M. Pierre Lejay.

En 1949, l'une de nous a effectué une étude du spectre d'étincelles de grande longueur dans l'air (1), (2) grâce à l'installation de l'Institut des Hautes Tensions de l'Université d'Upsala, cette étude a montré que le phénomène de l'étincelle est en réalité un ensemble complexe d'événements successifs. D'autre part les théories courantes de la production d'étincelles de grande longueur prévoient l'existence de stades préparatoires, streamers ou prédécharges, servant à tracer la voie à la décharge principale et qui, en raison de leur faible énergie, ont une faible luminosité. Malgré cela des photographies en ont été prises à plusieurs reprises (3) avec un objectif mobile.

En vue de faire une étude spectrale dans le temps des phénomènes de l'étincelle, le spectrographe utilisé dans la première étude a été adapté par l'une de nous (4); les spectres ont été photographiés au cours d'un nouveau séjour à Upsala. Nous nous sommes replacées exactement dans les mêmes conditions expérimentales qu'en 1949; mais nous isolions une courte longueur de l'étincelle au moyen d'un écran percé d'une ouverture et placé un peu en avant de l'étincelle.

Les vitesses de rotation utilisées étaient de l'ordre de 20 000 t/mn, donnant un déplacement du spectre sur le film de 1 mm pour 5 μs.

Les spectres obtenus montrent trois phases distinctes : la plus intense, la décharge principale, précédée et suivie de deux phases beaucoup moins lumineuses, la prédécharge et l'afterglow (post-luminescence); les trois spectres sont différents. Nous voulons ici donner des résultats préliminaires concernant la prédécharge.

En raison de la faible luminosité, le spectre de la prédécharge n'apparaît pas dans le domaine visible (photographié avec du film Kodak Rayoscope). De plus, pour des raisons géométriques, seules les régions de l'étincelle rectilignes et parallèles au déplacement du film, donnent un spectre net et fin; dans les autres cas, l'énergie lumineuse émise s'étale en donnant une zone floue ou même tombe au-dessous du seuil de sensibilité. Ceci ne se produit pas pour l'émission de la décharge principale qui est quasi

---

(1) H. Norinder, A. Vassy et E. Vassy, *Comptes rendus*, **234**, 1952, p. 1957.

(2) A. Vassy, H. Norinder et E. Vassy, *Arkiv för Fysik*, **6**, 1953, p. 437.

(3) L. B. Loeb et J. M. Meek, *The mechanism of the electric spark*, Stanford University Press, 1947.

(4) F. Rimbert, *J. Phys. Rad.*, **14**, 1953, p. 638.

instantanée; nous avons pu apprécier sa durée qui est au maximum de 1 μs. Aussi nous avons finalement retenu neuf spectres parmi les meilleurs, correspondant à des longueurs d'étincelles de 30, 50 et 75 cm (soit à des tensions disruptives de 520, 700 et 910 kV).

Le spectre des prédécharges est constitué, sur nos clichés, par 19 raies auxquelles s'ajoute la bande de CO_2^+ à 2 883-2 896 Å qui apparaît diffuse mais intense. Toutes les raies observées (ainsi que la bande) correspondent à des raies intenses de la décharge principale. Les raies les plus intenses de la prédécharge apparaissent environ 20 μs avant la décharge principale, cette valeur étant un minimum car elle dépend du seuil de sensibilité de l'émulsion.

Les raies observées sont contenues dans le tableau suivant :

4185-90	O II	{ 3410	O II
4103-05	O II	{ 3408	N II
4072-76	O II	3367	N III
4035-41-43	N II	3354	N III
3995	N II	3329-30-31	N II
3912	O II	3287-90	O II
3838-42	N II	{ 3273	O II
3748	O II	{ 3271	O II
3712	O II	3135-38	O II
3483-85	N IV	{ 3007	N II
3437	N II	{ 3005-08	O II

Elles appartiennent à O II, N II, N III et N IV. Les bandes de l'oxygène et de l'azote, déjà très faibles dans les spectres pris en 1949, n'apparaissent pas dans la prédécharge. Les raies de O I et de N I, faibles dans la décharge principale, ne sont pas visibles dans la prédécharge. Les raies caractéristiques des électrodes, très visibles sur le film, n'apparaissent que dans la décharge principale avec une durée de vie remarquable.

Nous avons évalué de façon approximative les rapports d'intensité des raies de la prédécharge à celles de la décharge principale afin de rechercher les différences pouvant exister entre ces deux spectres. Il y a un rapport certain entre l'intensité d'une même raie dans la prédécharge et dans la phase principale, mais ce rapport varie sensiblement avec l'élément responsable : il est plus faible pour les raies de O II que pour celles de N II; si nous ajoutons que, dans la prédécharge, nous observons les raies de N III et N IV mais ni celles de O III ni celles de O IV, nous voyons que les conditions d'ionisation doivent être différentes dans les deux phases.

Nous n'avons pas observé de spectre de prédécharge dans les étincelles de 1,55 m. Cette absence qui paraît surprenante trouve sans doute son explication dans le fait, déjà signalé (1), (2), que les spectres de ces étincelles très longues sont beaucoup moins intenses que ceux de 75 et 50 cm.

RADIOACTIVITÉ. — *Sur un dispositif d'enregistrement des particules émises par les radioéléments : Cinénucléographe*. Note (*) de M. **Marcel Frilley**, présentée par M. Frédéric Joliot.

Pour mettre en œuvre une méthode proposée par M. Laporte [1] nous avons construit un appareil permettant d'enregistrer dans une plaque photographique à émulsion épaisse les trajectoires de particules ionisantes émises par une source animée d'un mouvement rapide dans un plan parallèle à celui de la plaque.

Le repérage précis de l'origine de chaque trajectoire dans l'émulsion exige que la distance source-plaque soit aussi réduite que possible et, pour remplir cette condition, nous avons réalisé des mouvements circulaires sur roulements à billes de bonne qualité. La distance source-plaque est ainsi limitée inférieurement par la qualité de la surface de l'émulsion (après effacement des traces parasites) à environ 0,05 mm.

La source est fixée au niveau de la face supérieure d'un disque qui peut tourner à une vitesse réglable et mesurable jusqu'à 5 000 t/m. La plaque est montée dans un support mobile autour d'un axe extérieur au disque. La vitesse angulaire du porte-plaque est liée à celle du disque de façon à espacer convenablement les passages successifs de la source devant la plaque. La liaison est obtenue par la démultiplication 1 : 200 du moteur et des engrenages. Deux de ceux-ci sont montés sur un axe mobile que l'on peut écarter de façon à arrêter le mouvement de la plaque et à ramene celle-ci en arrière après irradiation. Le dernier engrenage, monté sur l'axe du porte-plaque est un secteur denté d'environ 60° qui limite à l'angle utile le mouvement de la plaque.

La figure montre le schéma de l'appareil. La source radioactive est déposée sur la tranche d'un fil, généralement de Ni, porté par une pièce isolante fixée dans un raccord en laiton vissé sur le disque. Le diamètre du disque est de 150 mm, le rayon de giration de la source 70 mm. L'émulsion est coulée sur une glace très plane de 40 × 165 mm. Elle est insérée dans des rainures du support, des billes appuyant sur la face verre de façon à appliquer l'émulsion par ses extrémités sur les rebords du support. Les axes du porte-plaque et du disque sont parallèles et distants de 115 mm.

Pour faire un enregistrement, on met en marche le disque dont on

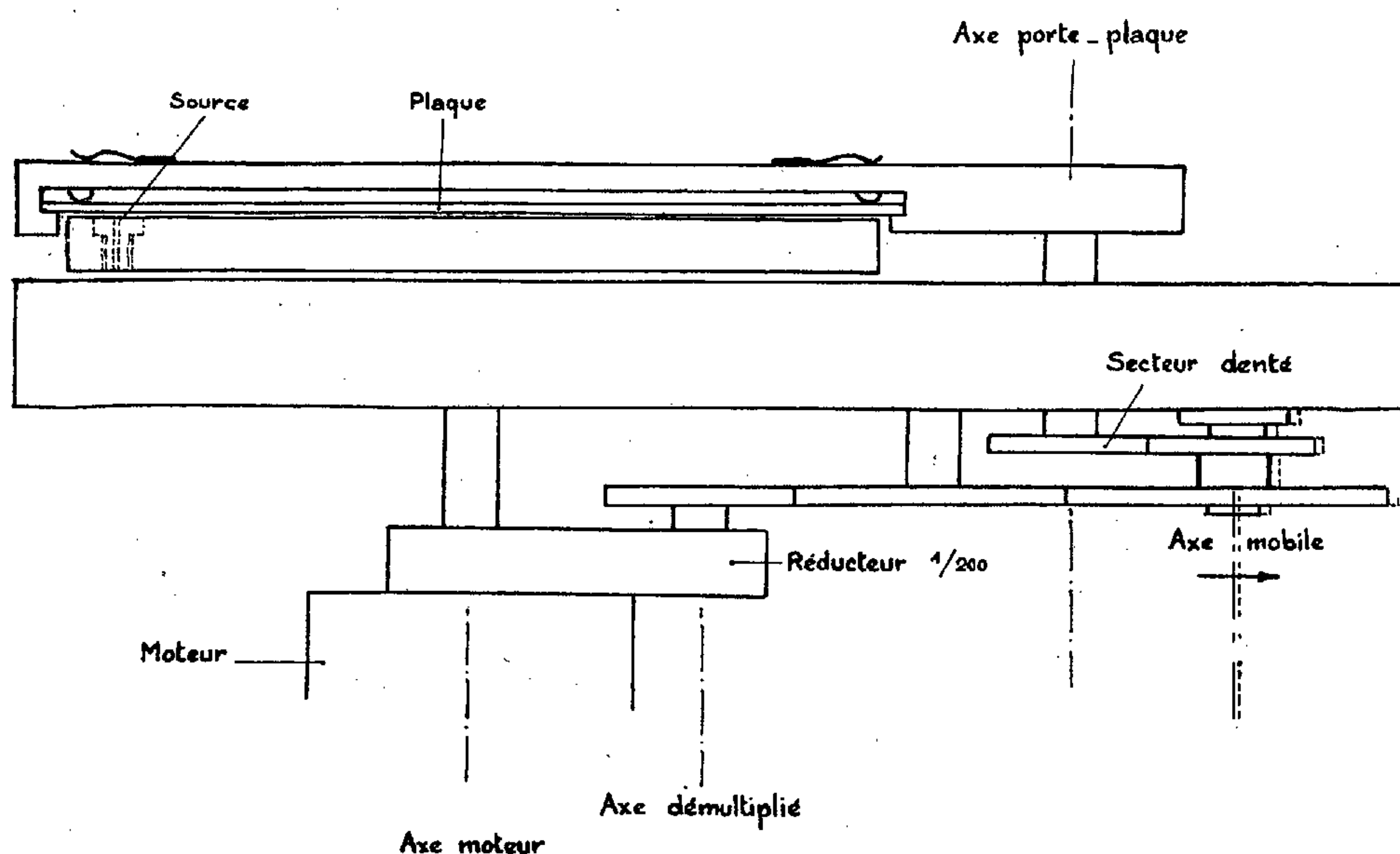
---

(*) Séance du 16 novembre 1953.

[1] *Comptes rendus*, **237**, 1953, p. 889.

règle la vitesse avec un rhéostat en la mesurant stroboscopiquement. On met en place une plaque, le porte-plaque étant écarté du disque et on le pousse à la main jusqu'à ce que le secteur denté vienne en prise avec l'engrenage moteur.

Le porte-plaque continue alors son mouvement mécaniquement et s'arrête vers le centre du disque quand la dernière dent du secteur échappe. On écarte ensuite les engrenages mobiles et on ramène rapidement le porte-plaque en arrière pour enlever la plaque et la développer.



Le dépouillement de la plaque devant être fait au microscope, la platine de celui-ci a été équipée de façon à pouvoir combiner deux mouvements circulaires de la plaque avec des rayons de 70 et 115 mm. On peut ainsi explorer la plaque dans le sens d'un passage de la source ou dans le sens transversal. Quelle que soit la position de la plaque sous le microscope, la direction du mouvement relatif de la source est fixe, par exemple de la gauche vers la droite de l'observateur.

L'appareil peut être utilisé pour la mesure de courtes périodes radioactives, ou de l'activité d'une source. Les résultats sont décrits dans d'autres publications (²).

(²) Mme Roehrich-Goussu, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 1230.

CHIMIE MINÉRALE. — *Utilisation de l'acide nitrilotriacétique pour la séparation des terres cériques par échange d'ions.* Note (*) de M. **Jean Loriers** et Mme **Denyse Carminati**, présentée par M. Paul Lebeau.

Les trilons ou célons (acide nitrilotriacétique et acide éthylène-diamino-tétracétique) possèdent de remarquables propriétés complexantes qui ont reçu de nombreuses applications analytiques ou industrielles (¹). Plusieurs auteurs les ont utilisés en particulier pour la séparation des terres rares par précipitations fractionnées (¹), (²), (³). Il nous a paru que ces acides pourraient également être employés avec succès comme éluants dans les séparations par échanges d'ions. En effet, les complexes trilons-terres rares présentent des domaines de stabilité dont la limite vers les pH acides varie notablement d'un élément au suivant : par exemple, en présence d'un excès de trilon A (acide nitrilotriacétique) l'acide oxalique ne précipite le lanthane qu'aux pH inférieurs à 6, le praséodyme et le néodyme à pH $< 5,5$, le samarium à pH < 5. En se plaçant dans les conditions convenables, il doit donc être possible d'obtenir par élution avec des solutions de trilon une bonne séparation des terres rares préalablement adsorbées sur une résine échangeuse d'ions.

Dans la présente Note nous décrivons les résultats obtenus par cette méthode au laboratoire des Terres Rares du C. N. R. S. à Bellevue dans la séparation des terres cériques.

Pour toutes nos expériences, la résine utilisée était du type « Dowex 50 » et les opérations étaient conduites suivant le processus habituel : mise de la colonne en cycle acide, fixation du mélange de terres rares, rinçage, élution, précipitation des terres rares fractionnées. L'éluant était préparé en dissolvant le trilon dans l'eau en présence d'ammoniaque, puis en ajustant la solution au pH voulu, après l'avoir éventuellement tamponnée par une faible addition d'acide acétique.

Les résultats de nombreux essais, effectués avec différentes concentrations de trilon (de 10 à 30 g/l) et différentes valeurs du pH (3 à 8 suivant les cas) conduisent aux conclusions suivantes :

1° L'élution par le trilon permet de réaliser des séparations très efficaces. A titre d'exemple, nous avons représenté la courbe d'élution de 10 g de terres cériques contenant 2 % de Sm, 48 % de Nd, 24,5 % de Pr, 0,5 % de Ce et 25 % de La (*fig.* 1). La colonne échangeuse avait 130 cm de long et 3 cm de diamètre, et l'élution avait été faite à pH 4 avec une solution de trilon à 14 g/l.

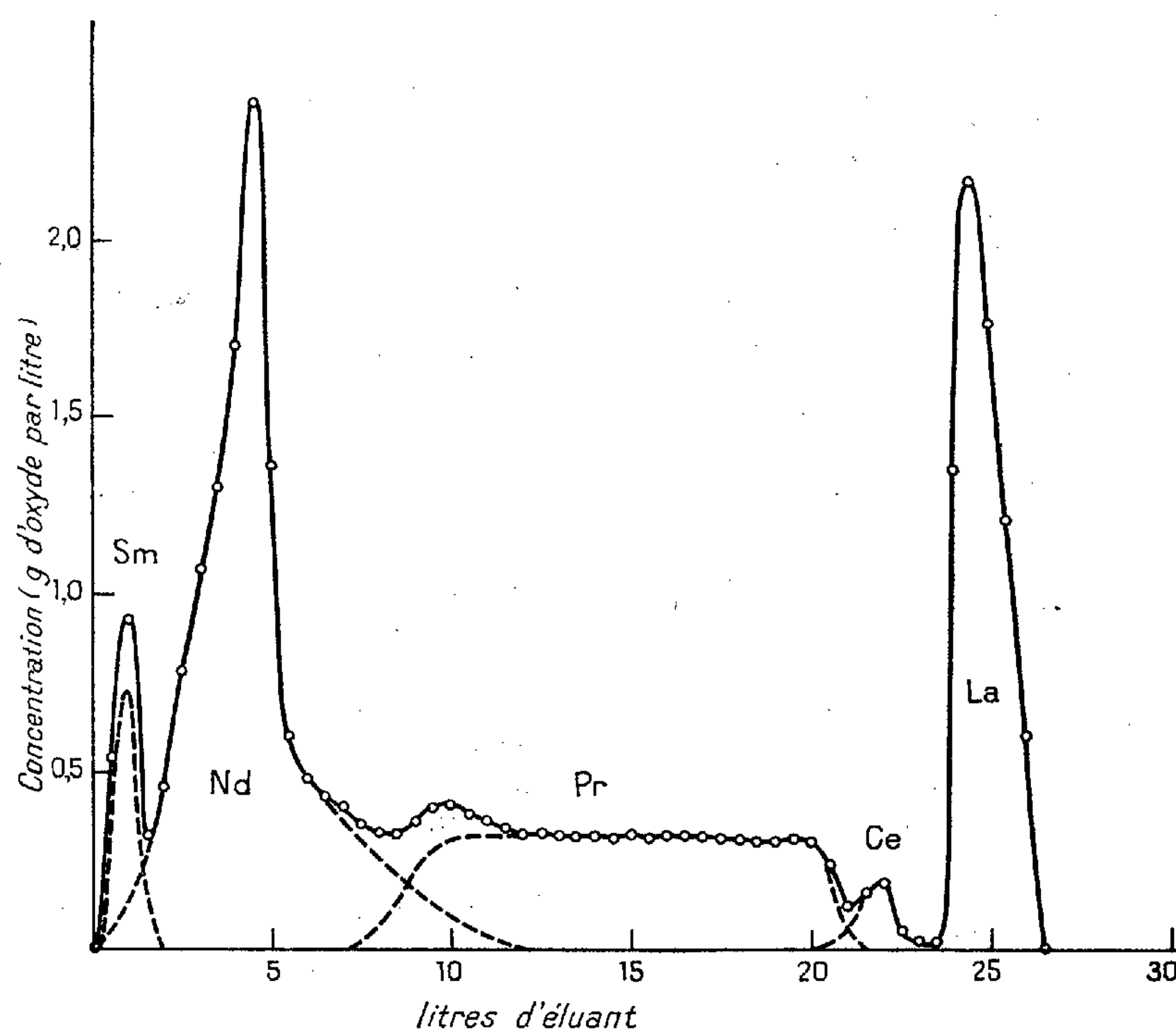
(*) Séance du 16 novembre 1953.

(¹) P. Souchay et M. Graison, *Bull. Soc. Chim.*, 19, 1952, p. 34.

(²) Beck, *Helv. Chim. Acta*, 29, 1946, p. 357; *Mikrochemie*, 33, 1948, p. 344.

(³) Marsh, *J. Chem. Soc.*, 1950, p. 1819; 1951, p. 1461; 1951, p. 3057; 1952, p. 4804.

On voit qu'une grande partie du néodyme et du praséodyme (dont les puretés ont été contrôlées au spectrophotomètre) et la presque totalité du lanthane sont obtenus pratiquement purs.



2° Les solutions éluées sont d'autant plus concentrées que le pH est plus élevé, mais la variation de pH n'affecte pas sensiblement la qualité du fractionnement, à condition toutefois de ne pas trop s'écarter du seuil de stabilité du complexe sortant en tête. Les meilleurs résultats pour les terres cériques semblent être obtenus pour des pH de l'ordre de 4 à 6.

3° La sortie des terres rares a lieu immédiatement après le passage du trilon et les solutions éluées sont facilement plus concentrées que celles obtenues avec l'acide citrique, qui est l'éluant habituellement utilisé.

Ce dernier point, qui n'a pas été mis en évidence dans les récentes publications sur la question ([4]), ([5]), nous a permis d'adapter la méthode à la séparation rapide de grandes quantités de terres rares. En effet, la dilution est l'inconvénient majeur des séparations par échanges d'ions. Or, si l'on applique la loi d'action de masse aux équilibres trilon-terre rare-résine, on voit facilement que pour accroître la concentration des terres rares dans l'éluant, il faut

([4]) F. T. Fitch et D. S. Russell, *Canad. J. Chem.*, **29**, 1951, p. 363.

([5]) R. C. Vickery, *J. Chem. Soc.*, **835**, 1952, p. 4357; *Nature*, **170**, 1952, p. 665.

diminuer celle des ions H, et augmenter celle des ions NH_4 et du trilon. Ces trois conditions sont facilement réalisables sans nuire à la qualité de la séparation, et la troisième semble particulièrement intéressante, car elle peut être réalisée sans consommation supplémentaire de réactifs : en effet, en passant d'une consommation de 1 à 2,5 % de trilon, une même séparation peut être obtenue dans un volume quatre fois moindre environ. De plus, le trilon, insoluble en milieu acide, peut être facilement récupéré sans pertes de terres rares.

En appliquant ces principes et en utilisant des colonnes de grande capacité, nous avons pu séparer rapidement et de façon économique des quantités de l'ordre de 300 à 400 g d'oxydes par opération.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Examen direct des métaux par transmission au microscope électronique.* Note de MM. **Raymond Castaing** et **Paul Laborie**, présentée par M. Gaston Dupouy.

Des échantillons métallurgiques ont pu être amincis par bombardement ionique sur des surfaces assez importantes pour permettre leur examen par transmission au microscope et au diffractographe électroniques. Ce procédé d'amincissement présente de nombreux avantages sur la méthode électrolytique proposée par Heidenreich.

Nous avons repris les expériences de Heidenreich (¹) sur l'examen par transmission au microscope électronique d'échantillons métallurgiques convenablement amincis, en nous attachant a obtenir une surface utilisable importante et une épaisseur suffisamment faible pour permettre l'observation à haute résolution. Nos essais se sont limités pour le moment à l'étude d'un alliage Al-Cu 4 % à divers états de revenu.

L'alliage recristallisé sous forme d'une feuille de 0,2 mm d'épaisseur et découpé en pastilles de 3 mm de diamètre, est poli simultanément sur ses deux faces au bain acide perchlorique-acide acétique, un courant d'électrolyte empêchant la formation de bulles; les bords de la pastille sont protégés par un anneau d'aluminium pour limiter le polissage à la partie centrale. L'échantillon, puissamment éclairé d'un côté, est observé de l'autre en cours de polissage au moyen d'une binoculaire à fort grossissement, et le polissage arrêté lorsqu'une portion de la surface commence à devenir translucide (épaisseur 0,05 à 0,1 μ); la vitesse d'attaque étant de l'ordre de 0,05 μ/s, il est difficile, mais non impossible, d'éviter la formation d'un trou dans la partie amincie; nous avons obtenu ainsi des échantillons présentant sur une surface de quelques dizaines de microns carrés une épaisseur assez faible pour que l'observation puisse être faite au grossissement utile de 10 000 environ. La figure 1 montre

(¹) *J. Appl. Phys.*, 20, 1949, p. 993-1010.

l'aspect obtenu pour un alliage Al-Cu 4 % revenu 60 h à 200° C. La méthode présente cependant les défauts suivants :

a. Le polissage peut entraîner la formation d'un film d'oxyde superficiel et de redépôts de cuivre, sources d'artefacts dans la micrographie.

b. Les précipités tels que la phase $Al_2Cu\theta'$, moins attaqués que la matrice lors du polissage, présentent un relief considérable et l'image diffère de ce que l'on obtiendrait par une coupe mince idéale.

c. Dès qu'un trou s'est formé, ses bords sont très rapidement dissous, et peu d'échantillons présentent une surface utilisable importante.

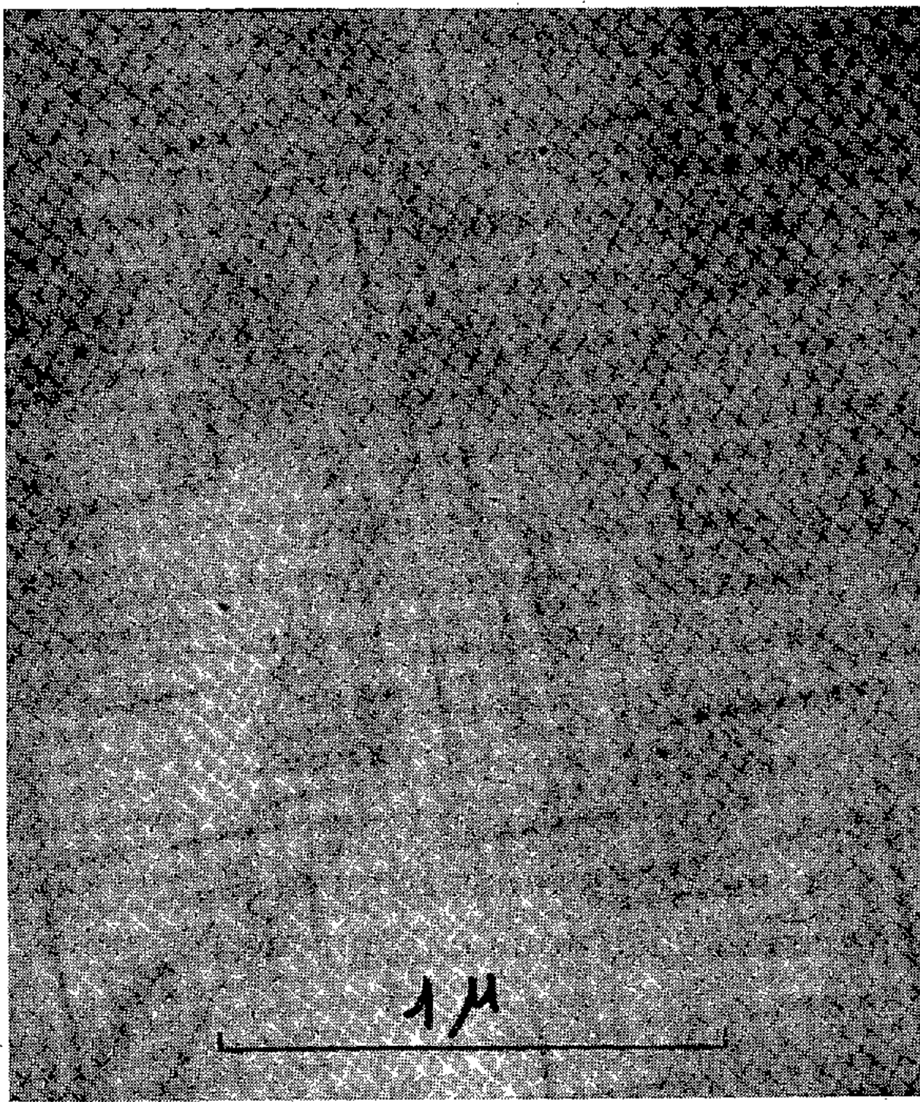


Fig. 2. — Gr. : 41 000 (grossissement utile).

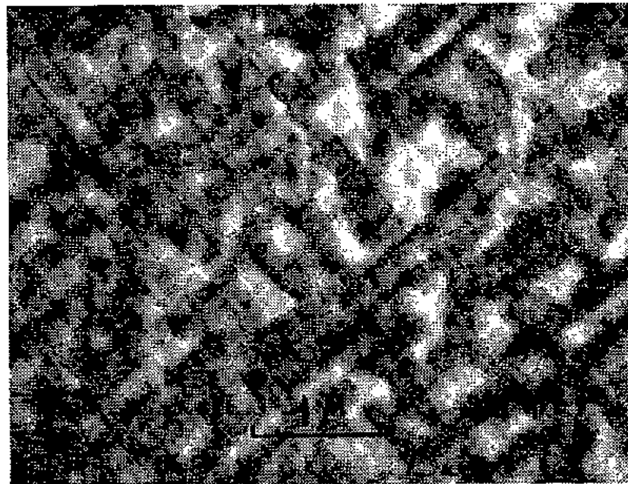


Fig. 1. — Gr. : 11 000.

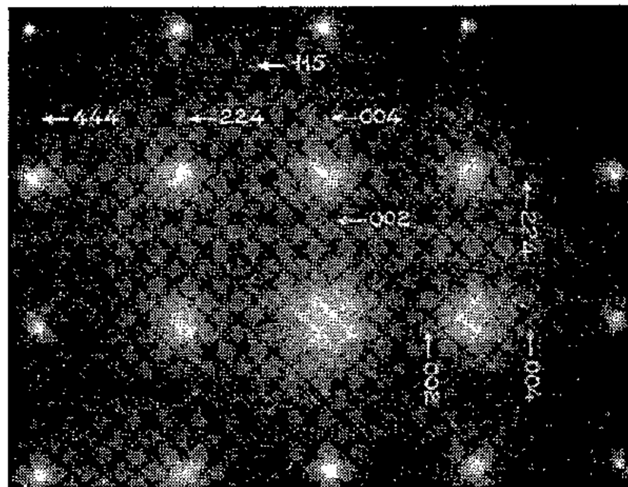


Fig. 3.

Tous ces inconvénients peuvent être évités par une nouvelle méthode d'amincissement utilisant un bombardement ionique. L'échantillon, préaminci par polissage, est soumis successivement sur ses deux faces à l'impact d'un faisceau d'ions parallèle et monocinétique, d'énergie 3 000 eV, et examiné de temps en temps au microscope électronique, jusqu'à obtention d'un amincissement convenable. La méthode présente les avantages suivants sur l'amincissement purement électrolytique :

a. L'échantillon est très propre; d'éventuels films d'oxyde ou dépôts de substances étrangères sont complètement éliminés.

b. Les précipités $Al_2Cu\theta'$ sont pratiquement coupés au ras de la surface.

c. Le bord d'un trou n'est pas attaqué plus rapidement que le reste de

l'échantillon (avantage fondamental) et la vitesse d'attaque (de l'ordre de 0,05 μ/m) peut être réglée à volonté, ce qui supprime les risques d'échauffement de l'échantillon en cours d'amincissement.

Enfin l'état de surface se maintient et aucune corrosion n'apparaît pratiquement, sauf dans le cas d'une orientation particulièrement défavorable du réseau de l'échantillon. La figure 2 montre un exemple de l'aspect obtenu (Al—Cu 4 % revenu 60 h à 200°C); la figure 3 représente le diagramme de diffraction électronique d'un échantillon analogue; les spots (indiqués par deux systèmes de flèches) des deux groupes de précipités observés sur la micrographie sont parfaitement visibles sur l'original; certaines réflexions « interdites » apparaissent bien plus intenses que sur le diagramme de rayons X (002, par exemple).

Divers auteurs ont pu obtenir des couches monocristallines d'alliages d'épaisseur comparable par vaporisation des constituants sur support de sel gemme chauffé, et étudier ces couches par microscopie et diffraction électroniques. Cette méthode se heurte cependant à deux inconvénients fondamentaux : l'évolution structurale d'un alliage en couche mince lors d'un traitement thermique (seul phénomène métallurgique que l'on puisse étudier commodément sur de telles couches) n'est pas forcément identique à celle du métal massif (conditions de diffusion différentes); nous avons observé une apparition plus tardive de la phase $Al_2Cu\,\theta'$ sur des échantillons préalablement amincis. D'autre part, la méthode d'évaporation sous vide ne permet pas toujours d'obtenir des couches de composition parfaitement définie.

Signalons enfin que l'amincissement par bombardement ionique présente l'avantage de pouvoir être conduit au sein même du microscope électronique, l'observation ayant lieu en cours d'amincissement; nous entreprenons actuellement la réalisation du montage nécessaire.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Sur l'évolution de la microstructure d'une solution solide cuivre-zinc depuis l'état faiblement déformé jusqu'à l'état polygonisé.* Note de M. **Pierre-A. Jacquet**, présentée par M. Pierre Chevenard.

Grâce à une méthode d'attaque anodique déjà décrite, on a pu étudier en micrographie optique les transformations subies au cours du recuit entre 200 et 600° par la solution solide cuivre-zinc 65/35, très faiblement écrouie par traction. Le stade final est l'état polygonisé qui n'avait pas encore été signalé dans cet alliage, et l'ensemble des résultats ne peut s'expliquer que par la théorie des dislocations.

Les éprouvettes de laiton α 65/35 ayant servi à l'examen des structures micro et submicroscopiques après faible traction ([1]) ont été soumises à des recuits de durée variable aux températures de 200, 400, 500 et 600°. Après chaque traitement la surface est polie électrolytiquement, puis attaquée dans la solution

([1]) P.-A. Jacquet, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 1248.

d'hyposulfite de sodium. Les résultats, limités ici à la micrographie optique d'un spécimen préalablement chargé à $4\,kg/mm^2$ (début de l'allongement mesurable), peuvent se résumer de la façon suivante :

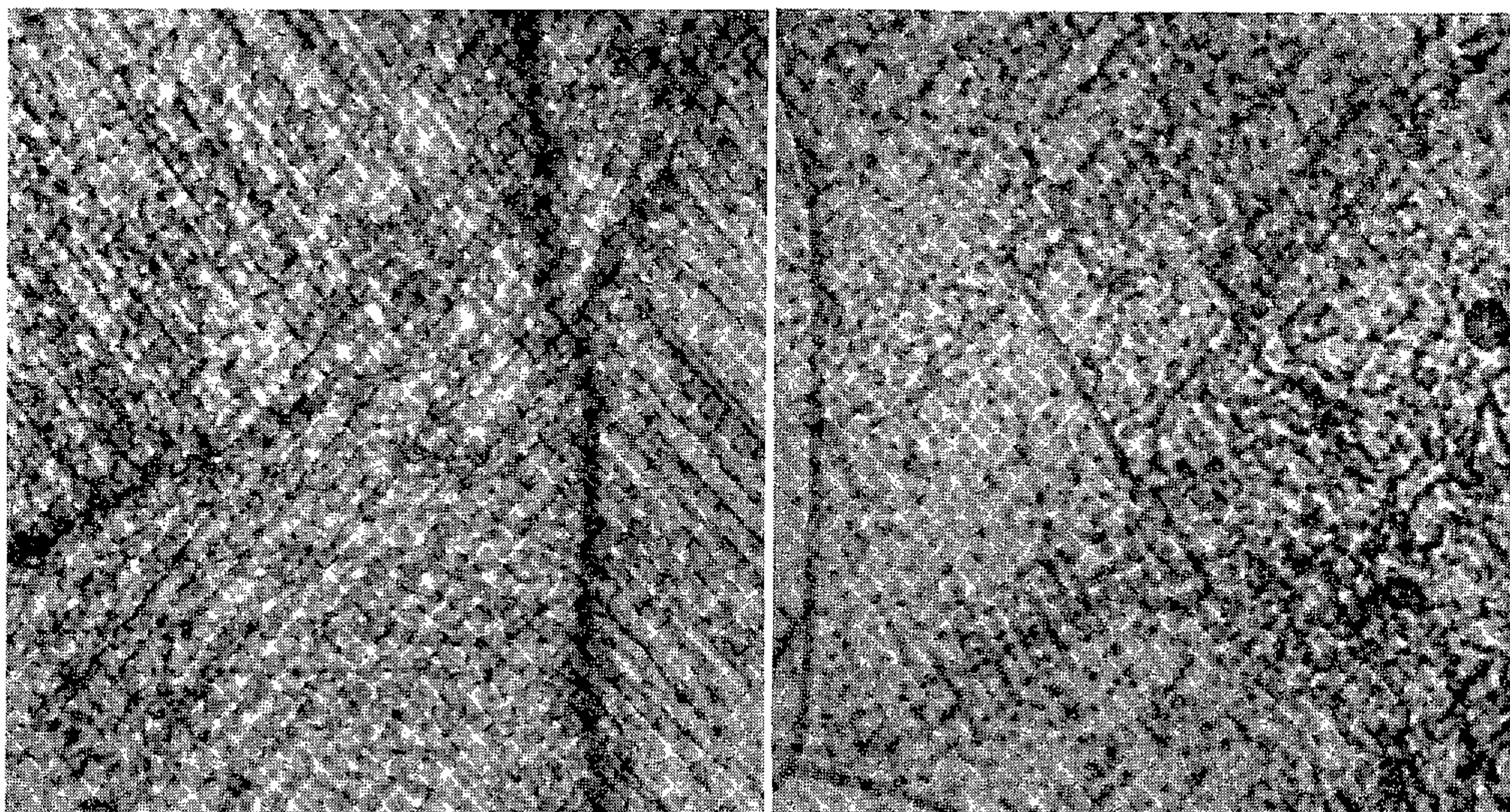


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1 — Traction $4\,kg/mm^2$. Recuit 14 h à 200°. (Gr. : 2000.)
Fig. 2. — Spécimen de la figure 1 après recuit supplémentaire de 3 h à 400°. (Gr. : 2000.)

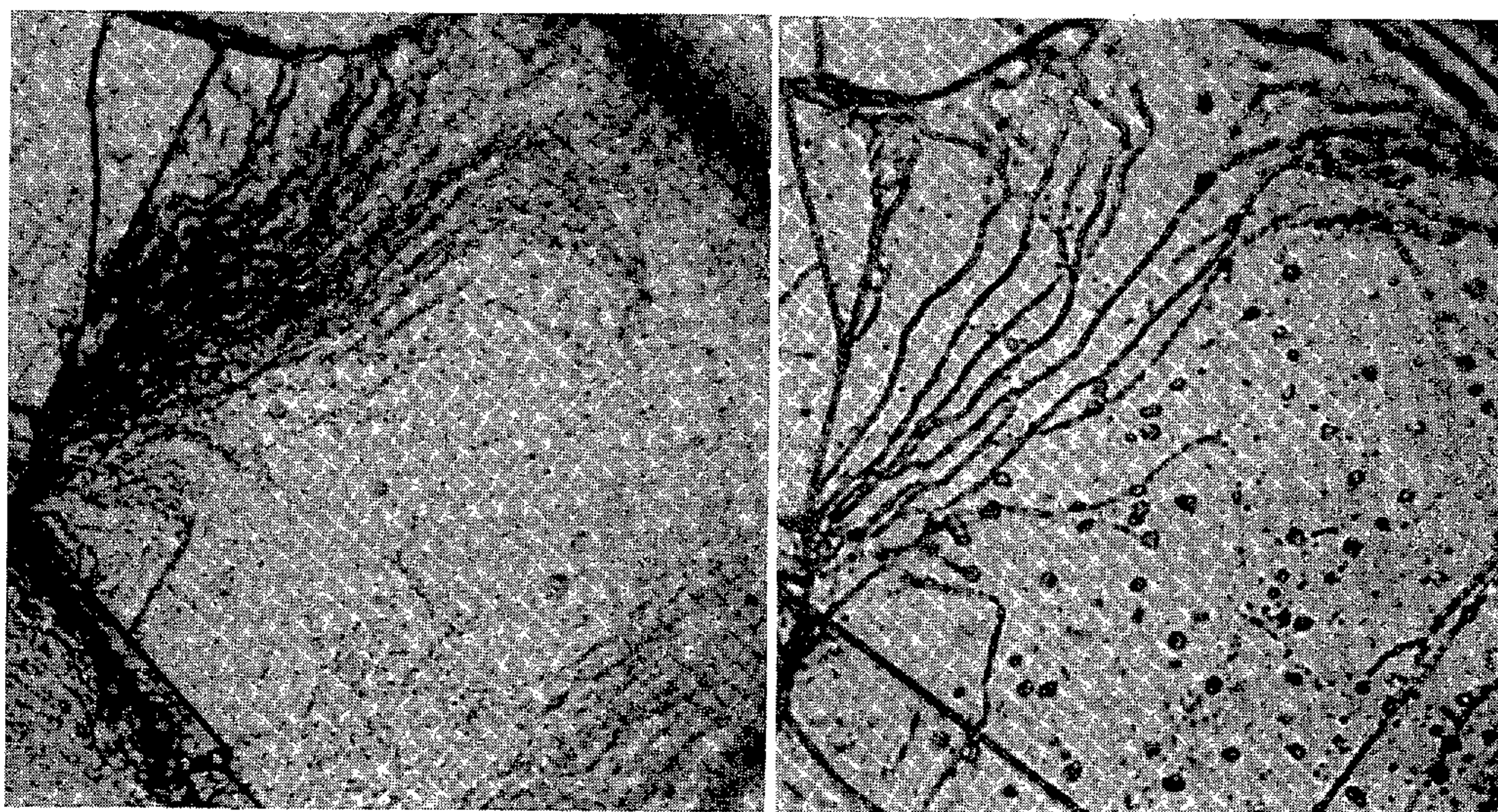


Fig. 3. Fig. 4.

Fig. 3. — Spécimen de la figure 2 après un nouveau recuit de 1 h à 500°. (Gr. : 1000.)
Fig. 4. — Champ de la figure 3 après deux nouveaux recuits successifs de 2 h à 500° et de 45 mn à 600°. (Gr. : 1000.)

1° Déjà, après 1 h à 200°, on note une nette modification de la microstructure. Les domaines de dissolution sélective tendent à perdre leur caractère

ponctuel et à s'étendre le long des glissements. Au bout de 13 h les figures d'attaque se généralisent en envahissant des régions initialement non réactives, de sorte que l'aspect devient très confus (*fig.* 1).

2° Un nouveau recuit de 1 h à 400° n'apporte pas de changement appréciable. Après 3 h les attaques reprennent une grande finesse, mais sont moins localisées en stries et commencent à s'organiser à quelques endroits en petits segments dessinant un réseau à mailles de 2 à 3 μ. Plus rarement encore l'on observe des amorces de lignes continues. Ces divers apects sont visibles sur la figure 2.

3° Après un recuit supplémentaire de 1 h à 500° apparaissent des faisceaux de lignes continues (*fig.* 3), sensiblement normaux aux glissements parfois encore très faiblement visibles, et se résolvant aux plus forts grossissements en cellules de 2 à 10 μ. Ailleurs l'attaque est beaucoup moins intense et comporte des alignements de points formant un réseau assez lâche. La présence simultanée de ces deux aspects, dont les détails varient d'un grain à l'autre, est en relation avec l'hétérogénéité de la déformation.

4° En prolongeant le traitement à 500°, et surtout en portant la température à 600°, les faisceaux deviennent progressivement moins fournis; c'est-à-dire que le réseau cellulaire s'élargit (*fig.* 4), et il se raccorde à celui déjà amorcé aux stades antérieurs qui se précise maintenant davantage.

5° Après 2 h à 600° la microstructure est typique de l'état de polygonisation grossière, chaque grain étant divisé en un nombre très variable de sous-grains à contours plus ou moins marqués. Si une telle éprouvette est soumise à une faible traction, puis attaquée, la localisation des points d'attaque sur les glissements est fréquemment en relation avec les sous-joints qui peuvent, d'ailleurs, induire parfois une très minime désorientation de ces glissements.

Ces résultats confirment que les microdomaines d'attaque sélective sont bien en rapport avec la distribution et la densité de certaines dislocations ([1]). Ainsi, la méthode utilisée ici serait-elle remarquablement adaptée à l'étude d'autres phénomènes, fatigue et fluage par exemple, dont le mécanisme doit, selon les théories actuelles, être régi par ces mêmes dislocations.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Interprétation du mécanisme de la réaction de Birnbaum-Simonini.* Note de MM. **Georges Darzens** et **Maxence Meyer**, présentée par M. Marcel Delépine.

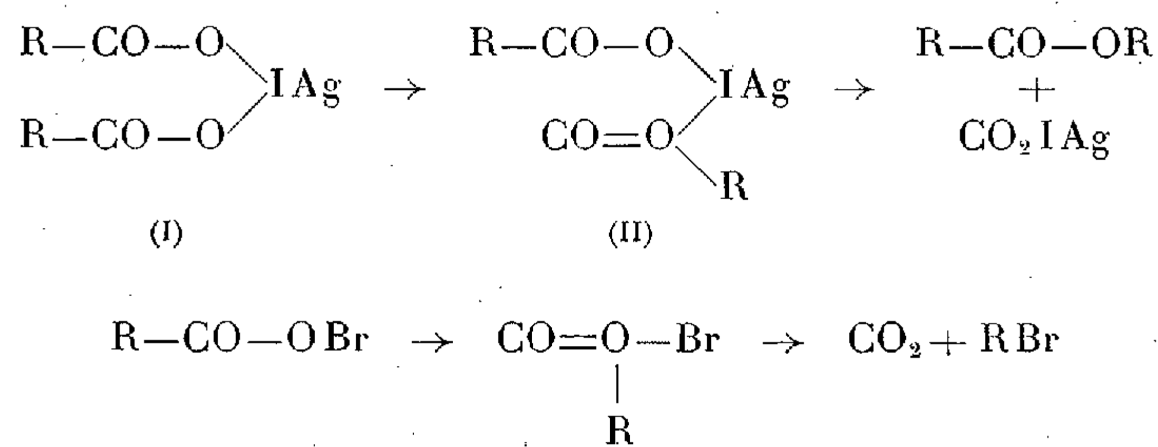
La réaction en cause est une importante méthode générale de dégradation d'acides $R—CO_2H$, soit en l'ester $R—CO_2R$ et par suite en l'alcool $R—OH$, soit en le dérivé bromé ou chloré RX : corps contenant un atome de carbone de moins que l'acide initial.

En 1869, Birnbaum avait obtenu de l'acétate de méthyle en traitant l'acétate d'argent par l'iode. Simonini généralisait cette réaction en 1892 en montrant que tous les sels d'argent étaient ainsi dégradés et prépara l'alcool pentadécylique normal à l'aide du palmitate d'argent. Gascard, en 1920, prépara de même l'alcool heptadécylique pur, le stéarate d'argent; enfin, Windaus, puis Wieland montraient que les acides glutarique et adipique donnaient ainsi des lactones (1). Par la suite, Luttringhaus et Schade montraient en 1941 que le brome dégradait aussi les sels d'argent, mais en donnant les bromures R Br.

L'année suivante, H. et C. Hunsdicker publiaient un important Mémoire sur le même sujet dont ils réclamaient la priorité ayant breveté cette réaction en 1935 (2).

De nombreux travaux ont été publiés pour élucider le mécanisme de cette réaction; il a été montré que l'iode donne d'abord un complexe où il est trivalent, alors que le brome et le chlore donnent des hypohalogénites R—CO—OX, mais leurs transpositions finales n'ont pas été expliquées. Nous montrons ici que cette dernière phase s'interprète aisément par la formation de dérivés d'oxonium intermédiaires.

Le complexe argentique (I) donne d'abord l'oxonium (II) par suite de la migration de R du carbone à l'oxygène; ce dernier, instable, se décompose en l'ester, CO_2 et Ag I. L'hypobromite donne, par le même mécanisme, R Br.

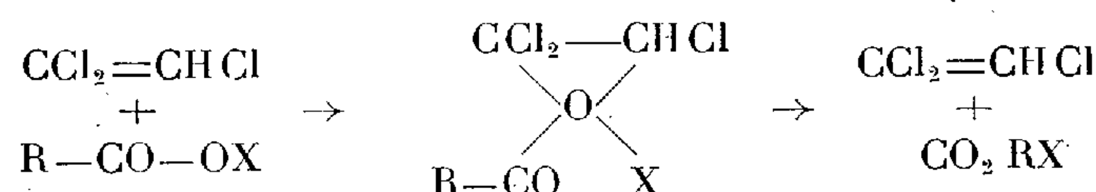


Cette interprétation est confirmée par une publication de Stoll et Rouvé qui montrent que la dégradation argentique du monoester de l'acide thopsique en ω bromopentadécanoïque est réalisée avec un rendement de 85 %, contre toute attente, dans le trichloéthylène, ce solvant inter-

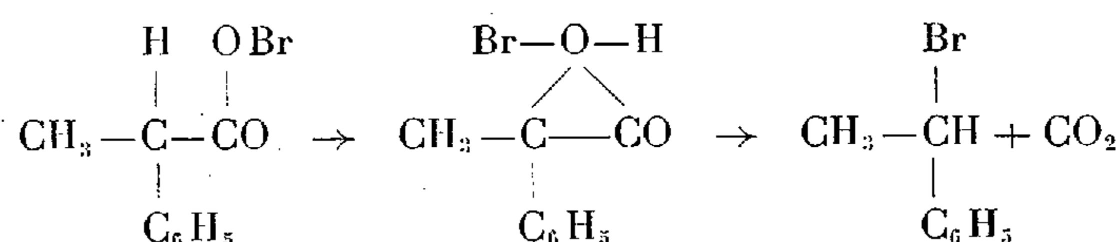
(1) BORNBAUM, *Annalen*, **132**, 1869, p. 111; SIMONINI, *Monatsh*, **13**, 1892, p. 320; GASCARD, Thèse, Paris 1920; WIELAND, *Annalen*, **446**, 1926, p. 49; WINDAUS, *Berichte*, **54**, 1921, p. 581; *Ibid.*, **55**, 1922, p. 3981.

(2) LUTTRINGHAUS et SCHEDE, *Berichte*, **74**, 1941, p. 1565; HUNSDICKER, Brevet français **803941** et DRP **695062**, déc. 1935; *Berichte*, **75**, 1942, p. 291.

venant en favorisant la formation d'un oxonium :



D'autre part, Arcus a montré que la dégradation de l'acide α-phényl-propionique actif était accompagné d'une inversion de configuration conformément à notre interprétation ([3]) :



Conclusion. — L'interprétation exposée confirme l'importance du rôle des dérivés d'oxonium dans les transpositions. La dégradation en cause permet d'accéder facilement soit aux esters ou aux lactones dans le cas des diacides, soit aux dérivés bromés ou chlorés correspondants. Cette méthode est particulièrement intéressante pour les corps de poids moléculaire élevé.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Coloration des quinones.* Note (*) de MM. **Ernest Cerutti** et **Joseph Martinet**, présentée par M. Charles Dufraisse.

Deux règles principales peuvent permettre de déduire la coloration des quinones de celle des hydrocarbures, précédemment étudiée ([1]). Nous les présenterons tout d'abord comme empiriques.

Première règle. — Influence de la longueur de la chaîne de carbones entre les atomes d'oxygène. Une quinone est d'autant plus colorée que la chaîne de doubles liaisons conjuguées entre les deux carbonyles est plus longue. Voici quelques exemples. D'une manière générale les paraquinones sont jaunes. Parmi les plus colorées citons le phtaloyl-3.4 pyrène rouge orangé, mais il dérive d'un carbure qui est déjà lui-même orangé, si bien que sa coloration provient surtout du jeu de la seconde règle. Par contre dans la violanthrone et l'isoviolanthrone, violettes, les carbonyles sont beaucoup

([3]) Stool et Roure, *Helv. Chim. Acta*, 34, 1951, p. 98; Arcus, *J. Chem. Soc.*, 1950, p. 1949.

(*) Séance du 16 novembre 1953.

([1]) E. Cerutti et J. Martinet, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 1014.

plus éloignés. Toutefois il faut mettre à part les ortho-quinones qui sont généralement rouges bien que les CO y soient voisins. Nous reviendrons plus loin sur ce fait.

Deuxième règle. — Influence du nombre de formes de Kekulè de l'hydrocarbure et de la quinone. Si nous désignons par Nh et Nq respectivement les nombres de formes de Kekulè de l'hydrocarbure et de la quinone et, si nous appelons R le rapport Nh — Nq/Nh + Nq, on trouve que : lorsque R est positif la quinone est plus colorée que l'hydrocarbure, lorsqu'il est nul leurs colorations sont sensiblement les mêmes et enfin lorsqu'il est négatif c'est l'hydrocarbure qui a la couleur la plus profonde.

Alors que le benzène est incolore, la paraquinone pour laquelle R = 0,33 est jaune d'or. Pour l'amphinaphtoquinone R = 0,5, elle est jaune rouge ou rouge brique alors que le naphtalène est incolore.

Dans les exemples suivants R = 0. La dibenzo-1.2, 6.7 anthraquinone-9.10 est jaune, le carbure correspondant est jaune d'or. La dibenzo-1.2, 7.8 pérylène quinone-3.9 est violette et le carbure violet foncé.

Examinons enfin des exemples pour lesquels R est négatif. La pentacène-quinone-6.13 est jaune alors que le pentacène est bleu violet : R = — 0,2. La mésonaphto-dianthrone est jaune et le carbure bleu foncé : R = — 0,2.

La molécule d'oxygène a un certain caractère de biradical. Entre ses deux atomes on peut introduire soit un groupe vinylène —CH=CH— et l'on arrive au glyoxal soit un groupe paraphénylène et l'on arrive à la benzoquinone. Le caractère radicalaire de l'oxygène est presque anihilé dans le glyoxal et ses vinylogues. En effet, la double liaison carbonylique se forme avec une plus grande énergie que l'éthylénique et, dans la transformation de la forme primitivement envisagée ·O—CH=CH—O· en la forme classique ·O=CH—CH=O· il y a apparition de deux doubles liaisons CO pour la disparition d'une seule double liaison C=C. Par contre cette transformation du caractère de l'oxygène est moins complète dans la série des phénylogues qui comprend les diverses quinones. En effet, pour passer de la forme primitive ·O—C_6H_4—O· à la forme classique, il faut faire disparaître une résonance benzénique d'énergie importante. Le caractère biradicalaire des quinones étant moins atténué que celui des α-diones, elles restent en général des oxydants.

Cependant, dans l'un et l'autre cas, il faut considérer les formes biradicalaires qui statistiquement sont équivalentes aux formes bipolaires responsables de l'absorption lumineuse. Pour étudier la coloration des quinones il est donc nécessaire d'envisager les possibilités d'oscillations électroniques d'un oxygène à l'autre par l'intermédiaire de la forme classique.

A côté des oscillations électroniques d'un atome d'oxygène à l'autre,

il peut se produire des oscillations d'un atome de carbone à l'autre du squelette hydrocarboné. Nous appellerons ces oscillations respectivement Q et H. Une oscillation Q ou H se fait d'autant plus facilement que la forme Q ou H est plus instable, c'est-à-dire que le nombre des formes de Kekulè correspondant Nh ou Nq est plus petit. L'oscillation d'un oxygène à l'autre est donc d'autant plus importante que la différence relative Nh — Nq/Nh + Nq est plus grande. Si ce rapport R est grand c'est l'oscillation entre atomes d'oxygène qui se trouve favorisée, et la quinone est généralement plus colorée que le carbure; sinon c'est l'oscillation dans le squelette hydrocarboné qui devient prépondérante. La seconde règle énoncée se trouve ainsi justifiée.

La première règle n'a rien d'imprévu puisque d'après Lewis on sait que la longueur des oscillateurs a une grande influence sur la profondeur de la coloration. Expliquons toutefois pourquoi les orthoquinones sont plus colorées que les paraquinones. Ceci provient sans doute du fait que la conjugaison doit être bien meilleure entre deux CO qu'entre un CO et une double liaison C=C. Il est bien connu qu'une cétone est incolore alors qu'une α-dione même aliphatique est déjà jaune. Par contre l'aldéhyde crotonique présente bien les bandes d'absorption des doubles liaisons C=O et C=C, mais la bande de conjugaison est si faible qu'elle a longtemps passé inaperçue. Lorsque entre deux carbonyles on introduit une double liaison on entrave la conjugaison qui devrait se produire entre eux. Mais cette entrave est diminuée si l'on remplace la double liaison par une chaîne de doubles liaisons conjuguées, de résonance plus facile. Les orthoquinones se rapprochent des α-diones bien que leur coloration soit rendue plus profonde par une conjugaison meilleure : la rigidité du cycle détruisant l'influence néfaste des chocs thermiques.

On peut s'étonner du fait que la coloration d'une quinone puisse être plus profonde que celle du carbure générateur. Si l'oscillation se faisait d'un sommet à l'autre du squelette hydrocarboné, elle devrait être *a priori* aussi profonde mais non plus. Toutefois il faut alors observer que la présence d'atomes d'oxygènes ayant un excès d'électrons, qui peuvent être fournis au système oscillant, agit comme auxochrome.

GÉOLOGIE. — *Aperçu sur l'histoire géologique et la tectonique de la bordure méridionale du Tell dans les Monts de la Haute Medjerda (Algérie).* Note de M. **Louis David**, présentée par M. Paul Fallot.

Entre la région de Souk-Ahras et la frontière algéro-tunisienne, la bordure méridionale de l'Atlas tellien est constituée par une zone d'écailles.

Entrevu déjà par J. Blayac et J. Dareste de la Chavanne, au début de ce siècle, puis par J. Flandrin, vers 1930, le régime de plis-failles poussés

vers le Sud est caractéristique de la majeure partie du Tell de l'Est Constantinois; vers la limite sud de la chaîne il s'accentue au contact des plis simples de l'Atlas saharien jusqu'à donner des écailles et même de petits charriages. Le cours actuel de la Medjerda depuis Souk-Ahras jusqu'à la frontière suit de façon presque parfaite le contact entre Tell et Atlas saharien; la zone dite « des écailles » se situe donc au long de la rive gauche de cet oued.

Si l'on néglige les mouvements épirogéniques préliminaires peu importants, la première phase orogénique est post-lutétienne : elle donne naissance, localement, à des structures en écailles dont le type peut être pris dans la chaîne éocène du Hammam Ouled Zaïd, au Nord-Est de Souk-Ahras, sur la route de Ghardimaou (1). Il est vraisemblable que les premières montées de Trias à la faveur des principaux accidents, sont de cet âge, sans que l'on puisse, jusqu'à présent, donner une preuve formelle de ce fait.

Les formations dites « numidiennes » sont transgressives sur ce dispositif : leur limite d'extension vers le Sud n'a certainement pas atteint celle du Tell actuel mais reste difficile à préciser en raison de l'érosion et de l'évolution tectonique ultérieures. De même les résultats de la deuxième grande phase orogénique, située vers la fin de l'Oligocène, sont peu analysables du fait de la grande épaisseur et de la monotonie du flysch numidien. On peut observer pourtant une structure de plis et d'écailles avec très importantes montées triasiques le long des plans de chevauchement : de cette époque date la mise en place de la majeure partie du massif de Trias de Souk-Ahras, à la limite du Tell et des plis sahariens. Cette phase est également responsable de la surrection totale de la chaîne tellienne dans ce secteur.

La mer burdigalienne (Cartennien) a ensuite recouvert ce pays violemment plissé. Venue du Sud, elle n'a que peu mordu sur la bordure du massif tellien, n'atteignant nulle part, semble-t-il, la zone des dépôts numidiens restée toujours émergée. Le rivage de la mer miocène se suit d'ailleurs très bien, peu au Nord de la vallée de la Medjerda, en direction Ouest Sud Ouest-Est Nord Est.

La troisième phase majeure est post-cartennienne : le Miocène marin est engagé dans le système d'écailles sud-telliennes, alors que, dans le pays saharien, il s'étale seulement en de vastes synclinaux. Ce Miocène très plissé est bien visible dans les massifs du Djebel el Aouadj et du Djebel bou Bakouch à l'Ouest et au Nord de Souk-Ahras, ainsi qu'aux environs de la gare d'Oued Mougras jusqu'à la frontière tunisienne. De cette époque date aussi la mise en place de nappes de glissement venues du

---

(1) La portion de la zone sud-tellienne étudiée ici se localise entièrement sur les feuilles au 1/50 000e de Souk-Ahras (no 77) et d'O. Mougras (no 78).

Nord et essentiellement formées par du Numidien : ainsi l'unité de recouvrement du Guern Djedi-Djebel el Hamra, à 10 km au Nord-Est de Souk-Ahras, que l'on voit reposer en particulier sur les formations burdigaliennes par l'intermédiaire d'une lame de Trias dont l'épaisseur varie de quelques mètres à quelques dizaines de mètres. Il apparaît déjà que le Djebel bou Bakouch et le massif du Djebel Kelaïa (Nord et Ouest de la ville) sont le prolongement de cette unité de recouvrement morcelée par l'érosion, mais leur étude est encore en cours.

L'amplitude du déplacement de ces massifs numidiens est faible : de l'ordre de 5 à 6 km seulement; en effet rien ne permet de penser que, au Nord, l'immense pays numidien qui forme l'ossature du Tell depuis la région de Lamy jusqu'à la Kroumirie puisse ne pas être en place.

Enfin une phase posthume, intrapliocène, a provoqué l'effondrement de grands bassins indépendants des plis telliens et sahariens : ceux de Gambetta et du Nador sont situés dans cette région. Elle a aussi causé le rejeu local et faible de quelques fractures antérieures, par exemple au Nord de la gare d'Oued Mougras.

Il faut noter le rôle particulier du Trias dans ces phénomènes tectoniques du Tell : très plastique, il a suivi les principales fractures et plans de chevauchement pour venir au jour — et ceci dès les premières grandes phases orogéniques. Il souligne ainsi d'un liséré bien reconnaissable, quoique parfois réduit à quelques mètres de largeur, la plupart des accidents longitudinaux et les cassures transverses les plus importantes. Il a également servi de lubrifiant aux nappes de glissement.

La mise en évidence, aux confins algéro-tunisiens, d'une telle structure en écailles avec nappes de glissement soulignant la limite Sud de l'Atlas tellien, montre la continuité vraisemblable de ce style tectonique tout au long du bord méridional de la chaîne : en effet il s'agit de structures analogues à celles découvertes par A. Caire et M. Mattauer au Sud d'Alger, depuis la région de Teniet el Haad jusqu'à la zone sub-bibanique (2). Le matériel charrié est le même : Numidien avec rares lambeaux éocènes ou sénoniens; la mise en place est de même âge, post-burdigalienne, avec début très probable du cheminement lors de la grande phase de surrection post-oligocène; seule l'amplitude du déplacement paraît beaucoup plus faible dans notre région.

Ainsi, il semble que l'on puisse individualiser tout au long de la zone sud-tellienne un type de structures où les phénomènes tectoniques tangentiels ont eu un rôle prépondérant.

---

(2) A. Caire, *Bull. Serv. Carte géol. Algérie*, Trav. Récents, 3, 1952, p. 17-50, 10 figures. A. Caire et M. Mattauer, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 656; M. Mattauer, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 623.

GÉOLOGIE. — *La série métamorphique du Canigou (Pyrénées-Orientales).* Note de M. **Gérard Guitard**, transmise par M. Pierre Pruvost.

A la lumière d'observations nouvelles, la puissante série d'embréchites œillées du Canigou apparaît interstratifiée entre un Ordovicien inférieur, relativement peu métamorphique, et une vaste série cambrienne du type « gneiss d'injection » passant en profondeur à des anatéxites.

J'avais antérieurement ([1]) montré que les migmatites hercyniennes des massifs d'entre Têt et Tech étaient des gneiss œillés ou embréchites, associés à des granites tardimigmatiques.

Depuis, la cartographie de la région centrale du Canigou est venue apporter un jour nouveau sur la constitution de cet anticlinal. En effet, lors de l orogénèse tertiaire, cette partie du massif a été soulevée d'environ 3 000 m relativement à l'ensemble des migmatites plus occidentales. Il en est résulté : 1° l'énorme cisaillement qui, depuis Mantet jusqu'à Vernet-les-Bains, longe le flanc ouest du Canigou; 2° une tectonique en écailles imbriquées avec chevauchements sur le versant Nord du massif; 3° mais surtout, par la surrection ainsi réalisée, la mise à découvert après érosion du substratum *sous-embréchitique inconnu de nous jusqu'alors.* En outre, alors qu'au Nord du massif les embréchites sont décollées de leur plancher (Fillols-Balatg), sur le versant Sud moins redressé, les embréchites reposent normalement sur les formations sous-jacentes.

J'ai pu relever, depuis Prats de Mollo au Sud-Est jusqu'à Vernet-les-Bains au Nord-Ouest, une coupe continue qui nous découvre une puissante série compréhensive et *strictement concordante*, ainsi décomposée de haut en bas :

a. Série de Canaveille, P. Cavet ([2]) (environ 1 000 m) : séricito- et chloritoschistes avec intercalations calcaréodolomitiques; dont la base est métamorphisée au contact des embréchites.

b. Embréchites œillées du Canigou (environ 2 500 m) : elles admettent des intercalations leptinitiques bien développées au sommet, ainsi que quelques niveaux d'amphibolites. Leur base montre plusieurs septa récurrents de micaschistes feldspathisés.

c. Série de Balatg (environ 2 500 m) : micaschistes à deux micas et plagioclase (an. 15 à 35) avec andalousite, cordiérite et almandin; embréchites leptinitiques associées à des quartzites, des pseudoleptynolites (psammites feldspathisés) et quelques bancs d'amphibolite minces. Ce sont

([1]) *Comptes rendus*, **236**, 1953, p. 101 et *C. R. Som. Soc. Géo. Fr.*, 1953, p. 138-140.
([2]) *Comptes rendus*, **232**, 1951, p. 743.

les *gneiss de Quazemi*, sorte de vaste amande, dont la puissance atteint le millier de mètres; cipolins de Py, Balatg et Canigou (calcaires et dolomies à minéraux et tactites) ; amas basiques gabbrodioritiques. On rencontre encore dans cette série quelques bancs d'embréchite œillée, mais au fur et à mesure que l'on descend, les aspects de « gneiss d'injection » et d'artérite dominent.

d. Les métamorphites les plus profondes sont les *anatéxites plissotées du Cady* avec panneaux enclavés de micaschiste, cipolin, gneiss leptinitique, et amas basique. Les aspects nébulitiques, agmatitiques y sont habituels.

e. Enfin dans la série de Balatg, de même que dans les embréchites sus-jacentes, il existe des corps et filons de *granite leucocrate d'allure syncinématique*, avec un cortège aplitopegmatitique.

CONCLUSIONS. — I. *Relativement à la migmatisation.* — Les embréchites œillées du Canigou ne constituent pas des formations basales. Elles ont une *disposition stratoïde* et admettent un toit sur lequel repose la série de Canaveille et un plancher qui repose lui-même sur la série de Balatg. Cette disposition rappelle les grandes voûtes et « feuillets intrusifs » du granite du Lys décrits par E. Raguin dès 1934 ([3]). On peut ainsi en rapprocher la disposition « chonolithique » des granites tardifs de Bigorre, d'après P. Hupé ([4]). D'autre part, dans le Canigou deux enveloppes entourent une zone centrale d'anatéxite : l'une superficielle est formée de *migmatites homogènes* (embréchites œillées), alors que l'autre plus profonde, montre des *migmatites hétérogènes*, où la discontinuité pétrographique entre trame et « ichor » est nettement accusée.

II. *Relativement à la stratigraphie des formations infracaradociennes.* — P. Cavet ([5]) attribue un âge cambrien et vraisemblablement acadien aux calcaires de la série de Canaveille (horizon des gites de fer du Canigou). Nous pensons plutôt que ces calcaires appartiennent à l'Ordovicien inférieur et correspondent aux « calcaires métallifères » de Caralp qui ont été l'objet de levés dans l'Ariège par De Sitter et Zwart ([6]), après que J. Durand et E. Raguin ([7]) eurent confirmé leur position ordovicienne et non dévonienne. Par contre, les cipolins de la série de Balatg (100 m) représentent sûrement le Cambrien. De même, en Haute-Garonne, J. P. Destombes ([8]) a décrit la série continue infragothlandienne de Squiéry, où il montre la superposition de deux séries calcaires : la supérieure (calcaires métalli-

([3]) *Bull. Soc. Géol. Fr.*, 4, 1934, p. 421.
([4]) *C. R. Som. Soc. Géol. Fr.*, 1949, p. 59-60.
([5]) *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 858.
([6]) *C. R. Som. Soc. Géol. Fr.*, 1950, p. 229-231.
([7]) *Bull. Soc. Géo. Fr.*, (5), 13, 1943, p. 9-19.
([8]) *XIX[e] Congr. Géol. Int.*, 1952, Rés. Comm., Sec. II, p. 7.

fères) est attribuée, après Caralp, à l'Ordovicien inférieur; la série inférieure au Cambrien. Dans le Canigou nos deux séries calcaires sont séparées par les embréchites œillées. Nous serions tentés de voir dans les gneiss de Quazemi, qui représentent à l'origine une série détritique, l'équivalent des grès de Marcory dans la Montagne Noire.

Ainsi, la zonéographie des migmatites s'alignerait de la façon suivante sur le canevas stratigraphique :

Ordovicien inférieur Cambrien supérieur	Série de Canaveille et embréchites œillées (3 500 m).
Cambrien moyen Cambrien inférieur Infracambrien	Série de Balatg et anatéxites du Cady ($\geqq$ 2 500 m).

GÉOGRAPHIE PHYSIQUE. — *Sur les terrasses d'abrasion marine des régions de Djeblé et de Tartous (Syrie).* Note (*) de M. **Étienne de Vaumas**, présentée par M. Emmanuel de Margerie.

Du Nahr et Kebir septentrional au Nahr el Kebir méridional, les différentes transgressions de la mer au Quaternaire ont laissé de nombreuses traces morphologiques comme c'était déjà le cas dans la région de Lattaquié ([1]).

1. *Du Nahr el Kebir septentrional au Nahr er Rouss*, on peut observer de la mer vers l'intérieur la succession de formes suivante : d'abord un cordon de dunes qui a régularisé la côte entre l'embouchure du Nahr er Rouss et le promontoire de Lattaquié et à l'arrière duquel se trouve une dépression lagunaire encore mal colmatée. Une terrasse assez large, utilisée par la grande route littorale, domine cette dépression; elle est recouverte de dépôts et de dunes plus ou moins fixées, sa hauteur moyenne est de 25/35 m. De très larges replats aux environs des villages de Hennadi, de Mitirkié et de Sallourine, constituent certainement les restes d'une terrasse plus élevée dont le profil transversal va de 50 m à l'aval à 75 m à l'amont. Enfin un dernier replat, près du village de Stamo, nettement distinct des précédents et situé à 90/110 m d'altitude, serait l'ultime témoin d'une terrasse encore plus haute.

Des terrasses très étendues existent donc dans cette région. L'absence de falaises mortes ou leur manque de netteté quand elles existent, ne permet guère cependant d'arriver à une distinction rigoureusement précise de ces terrasses.

(*) Séance du 16 novembre 1953.

([1]) E. de Vaumas, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 1266.

2. *Du Nahr er Rouss au Nahr Sène,* la plaine de Djeblé est très pauvre en formes marines anciennes. On peut simplement noter en bordure de la mer que domine une falaise vive (au moins jusqu'au Nahr Bourrhroul) un niveau de 10/15 m dont la limite amont n'est nulle part identifiable. Au contact de la mer et de la montagne, une brusque rupture de pente à 90/100 m d'altitude, correspond certainement à une ancienne ligne de rivage.

3. *Du Nahr Sène au promontoire du Markab,* on voit de part et d'autre de la source du Nahr Sène, deux beaux fragments d'une terrasse limitée à l'amont à 20 m d'altitude par une falaise morte.

Dans la plaine de Banias, une très belle terrasse existe sur 9 à 10 km de longueur. Elle a une largeur de 1 à 2 km et se termine partout très exactement le long de la courbe de 50 m où elle bute contre la montagne.

4. *Du promontoire du Markab jusqu'au Nahr Houssaïné,* les formes marines anciennes ne présentent aucun phénomène saillant.

5. Il n'en est pas de même *de part et d'autre de la petite ville de Tartous* où l'on se trouve à nouveau devant un très bel ensemble de terrasses.

Le long de la mer s'étend une plaine de 1 à 2 km de large que borde une falaise morte dont la base est à 15/20 m. De très vastes replats limités eux aussi à l'amont par une falaise morte s'étalent à l'Est de cette falaise. Ils constituent les témoins d'une ancienne terrasse dont l'altitude est décroissante du Nord vers le Sud : la limite amont de celle-ci est en effet à 80 m au Nord de l'ouadi Rhamqa, à 70 m entre l'ouadi Rhamqa et l'ouadi el Qablé, à 60 m au Sud de l'ouadi el Qablé. Cette terrasse a donc été déformée. A l'Est de celle-ci, des replats situés à 90/100 m de hauteur près des villages de Beit Aliane, de Majdaloun et de Yahmour, donnent à penser qu'une terrasse encore plus haute existait à cette altitude. L'absence de falaise morte vraiment caractéristique, empêche cependant d'être affirmatif sur ce point.

Conclusions. — Les différents ensembles de terrasses reconnues sur la côte syrienne entre les deux Nahr el Kebir posent un difficile problème de coordination qui sera discuté plus à fond dans un Mémoire ultérieur. Les formes en effet ne sont pas toujours très nettes et laissent place au doute. Les déformations orogéniques par ailleurs ont modifié l'altitude primitive des terrasses de telle sorte que des niveaux contemporains se trouvent parfois à des hauteurs différentes.

Quoiqu'il en soit de ces réserves, il semble qu'on puisse cependant répartir les terrasses d'abrasion marine de la côte syrienne en quatre niveaux principaux qui correspondent approximativement aux altitudes suivantes : 15/20 m, 35/45 m, 60/80 m, 90/120 m.

GÉOGRAPHIE PHYSIQUE. — *Mesures de la vitesse de sédimentation et d'érosion dans des estuaires bretons.* Note de M. **André Guilcher**, transmise par M. Emmanuel de Margerie.

Dans toutes les vasières étudiées, il y a eu en 24 mois dépôt de vase sur le schorre, sauf aux points les plus élevés. En au moins une des vasières, les microfalaises du schorre montrent un recul latéral concomitant généralisé.

En septembre 1951, des semis de sable de 1 m de diamètre ont été faits, selon la méthode de Steers [1], sur des schorres ou des hautes slikkes dans les vasières des estuaires du Conquet, du Faou et de Keroullé (Finistère les deux derniers en rade de Brest). En septembre 1953, des carottages aux mêmes endroits ont donné les épaisseurs suivantes de vase déposée sur les semis de 1951 :

Estuaire du Conquet (bras de Kerjean) :
Point O : 14 mm.
Point C : 29 mm.
Point D : 14 mm.
Point E : 13,5 et 18 mm.
Point F : 9 et 10 mm.
Point G : 14 mm.
Point H : 11,5 mm.

Estuaire du Faou (bras de Rosnoën) :
Point J : 0 mm.
Point K : 0 mm.
Point L : 2,5 mm.
Point M : 60 et 55 mm.
Point N : 45 et 40 mm.
Point O : 0,5 à 2,5 mm.

Estuaire de Keroullé (bras de Keraliou) :
Point P : 20 à 23 mm.
Point R : 7 mm.
Point T : 8 mm.
Point U : 11 mm.

Au Conquet, le schorre étudié porte essentiellement des *Glyceria*, que précède assez souvent une végétation de Salicornes dans les parties un

---

(1) J. A. Sterrs, *The Coalstline of England and Wales*. Cambridge, 2e édit., 1948, p. 525-535. Voir également : Niels Nielsen. *Eine Methode zur exakten Sedimentationsmessung. Studien über die Marschbildung auf der Halbinsel Skalling. Kgl. Danske Videns. Selskab.*, (*Biol. Meddel.*, XII, 4, 1935, 97 pages).

peu plus basses (C, E). Au Faou, la haute slikke (M, N) porte des Salicornes éparses; puis vient au-dessus un schorre à Salicornes et Asters en peuplement serré (K, L, O), et, enfin, des Joncs (J). Des Obiones bordent les chenaux de marée de ce schorre. A Keroullé, la végétation ressemble à celle du Faou, avec moins de Joncs.

En tous les points, sauf certains de ceux du schorre du Faou, on voit qu'il s'est produit un dépôt de vase durant ces 24 mois; l'épaisseur de dépôt est en relation inverse avec l'altitude des points, c'est-à-dire en relation directe avec la durée d'immersion, qui commande la sédimentation. Ainsi, dans l'estuaire du Conquet, le point C couvre 2 h 05 avant une pleine mer de coefficient 104, le point E 1 h 54 avant, le point D 1 h 53 avant, le point A 1 h 39 avant, le point G 1 h 34 avant, le point H 1 h 30 avant, et le point F 1 h 25 avant. Dans l'estuaire du Faou, les semis sur haute slikke (M et N), qui couvrent en marée de coefficient 55 environ, sont le lieu d'une sédimentation considérable, alors qu'en J et K, où la mer ne vient que par coefficient de 95 à 100, le sable semé en 1951 était encore en surface en 1953; à Keroullé, les relations générales sont analogues (P est sur une haute slikke peuplée surtout d'Obiones; R, T et U sont plus élevés et situés sur le schorre).

Au Conquet, des mesures de distances faites à partir des piquets-repères des semis ont montré, d'autre part, que les bords des buttes de ce schorre de vase sableuse, qui est très morcelé, reculent en tous les endroits mesurés (de 0,02 m à 2,21 m en 24 mois suivant les endroits, le recul maximum étant réalisé en un lieu où le courant de marée exerce une érosion latérale importante sur la microfalaise de vase du schorre). Ainsi, le même schorre est l'objet d'une sédimentation dans le sens vertical, et d'une érosion dans le sens latéral, la vase remise en circuit par rongement des microfalaises se redéposant sur le sommet du schorre et, vraisemblablement aussi, sur les slikkes qui deviennent peu à peu schorres. Il y aurait donc un véritable *cycle de la vase*, cycle étant pris au sens précis de circuit fermé.

Au Faou, certaines berges du schorre ont reculé, mais d'autres ont progressé. La progression paraît liée, au moins en partie, à la végétation d'Obiones qui forme un bourrelet continu au bord des chenaux de marée, alors que ce bourrelet d'Obiones n'existe pas au Conquet. Toutefois, à Keroullé, la présence d'Obiones n'empêche pas un recul de 0,30 m en un point, peut-être en partie parce que les berges sont abruptes. La continuation des observations dans les années à venir permettra vraisemblablement de voir de façon plus nette comment évoluent les microfalaises au Faou et à Keroullé.

Enfin, des photos-repères ont été prises en 1951 et 1953. Leur comparaison est déjà intéressante, mais sera beaucoup plus fructueuse lorsqu'un plus long laps de temps se sera écoulé depuis le premier cliché.

Les semis étant assez étendus pour permettre de nombreux carottages, l'évolution pourra être facilement suivie pendant 20 ou 30 ans au minimum, à raison d'un carottage par semis tous les deux ans. De nouveaux semis ont été faits en septembre 1953 à Tariec dans l'Aber Benoît (Finistère), et seront suivis de la même façon.

GÉOPHYSIQUE. — *Remarques sur l'interprétation générale des anomalies de Bouguer*. Note (*) de Mlle **Suzanne Coron**, présentée par M. Pierre Lejay.

Un des critères les plus généralement utilisés pour apprécier dans quelle mesure la compensation isostatique est réalisée dans une région, consiste à rechercher la relation entre les anomalies de Bouguer et les altitudes des stations (ou mieux des régions avoisinantes). Il est clair, en effet, que la correction de Bouguer ramenant les valeurs de g à celles qu'on observerait sur une Terre nivelée, au niveau du géoïde, celles-ci restent affectées de l'influence des masses de compensation qui est, en première approximation, fonction de l'altitude moyenne de la région. Dans le cas où les stations seraient situées sur de très vastes plateaux, et la compensation assurée, par conséquent, par un déficit de masse réparti également dans une couche régulière, les deux actions du plateau superficiel et de la couche profonde, étant égales et de signe opposé, le coefficient de proportionnalité c des anomalies de Bouguer en fonction de l'altitude serait bien le coefficient même de la « correction de plateau », soit 1 mgl pour 10 m, à l'influence de la courbure de la Terre près.

Au cours de notre étude sur les anomalies de Bouguer dans les massifs montagneux de France, nous avons constaté que, dans les Alpes aussi bien que dans le Massif Central, les anomalies se groupent autour d'une droite, mais que la pente de cette droite se trouve comprise, suivant les régions, entre 0,4 et 0,8 mgl pour 10 m (*fig.* 1).

Des résultats analogues ont été trouvés en de nombreux pays; par exemple, les coefficients donnés pour le Caucase, la Norvège, les Alpes Centrales et les Carpathes sont respectivement : 0,62-0,80-0,39-0,53 [1]. De nombreux géodésiens, en particulier pour les Carpathes et la Syrie [2], ont déduit de cette constatation que la compensation isostatique n'était que partiellement réalisée; cette argumentation ne nous paraît pas correcte.

La réalité est, en effet, assez éloignée du schéma ci-dessus. Outre le fait que la couche de compensation ne peut être assimilée à un plateau

---

(*) Séance du 16 novembre 1953.

[1] W. Heiskanen, *Pub. Inst. Isost.*, Helsinki, 1950, n° 24.

[2] L. Tanni, *Pub. Inst. Isost.*, Helsinki, 1942, n° 11; H. de Cizancourt, *Sur la tectonique profonde de la Syrie et du Liban*, Beyrouth, 1948.

indéfini (l'influence de la courbure de la Terre ne pouvant être négligée à une certaine profondeur) cette couche compensatrice est affectée d'irrégularités inverses des irrégularités topographiques. Le raisonnement

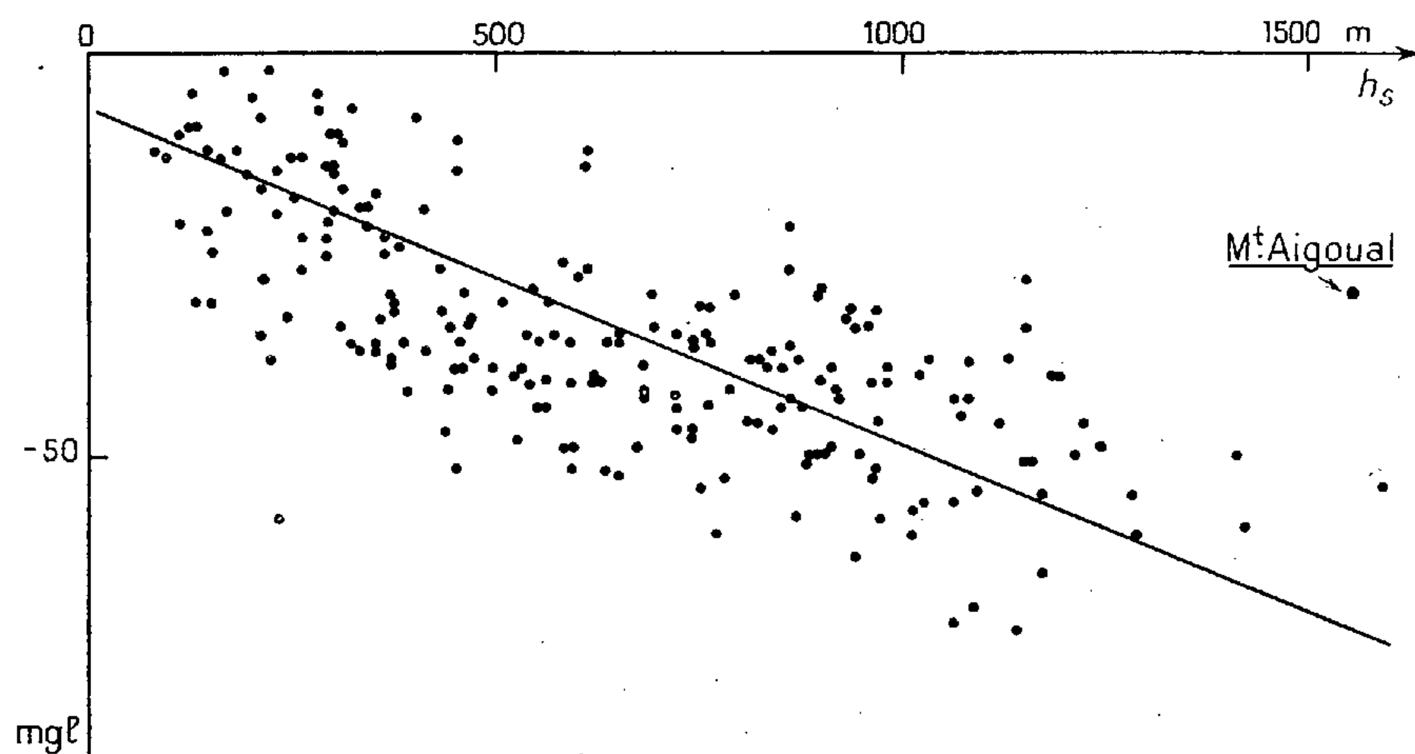


Fig. 1. — Anomalies de Bouguer modifiées pour le relief (Massif Central).

précédent ne peut donc pas être appliqué; le coefficient c ne pourrait être de 1 mgl pour 10 m que si l'on tenait compte, au préalable, de l'influence de la *compensation des irrégularités de relief*, c'est-à-dire si l'on ajoutait à l'anomalie de Bouguer, l'action $\Sigma A' - \Sigma B'$ des dénivellations par rapport à la couche régulière P′ (*fig.* 2). La correction totale à apporter $\Sigma A' - \Sigma B'$

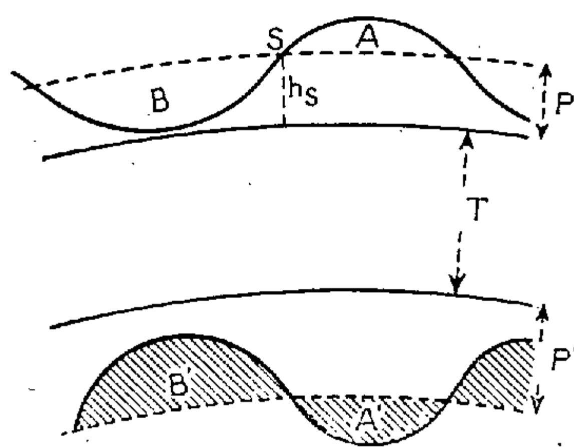


Fig. 2.

sera systématiquement positive pour les stations de faible altitude, fortement négative pour les stations élevées par rapport à l'ensemble de la région (elle est, par exemple de — 91 mgl au Mont Aigoual où l'anomalie de Bouguer est de — 30 mgl).

Sur la figure 3, nous avons reporté les anomalies de Bouguer corrigées de l'action des irrégularités de relief et de *leur compensation* calculée jusqu'à la zone O_2 de Hayford (167 km) dans l'hypothèse d'Airy (T = 30 km). La pente de la droite sur laquelle s'alignent les anomalies en fonction de

l'altitude (avec une faible dispersion résiduelle due aux actions locales) est bien celle que donnerait une compensation *locale* parfaite ou tout au moins d'un faible degré de régionalité (droite D).

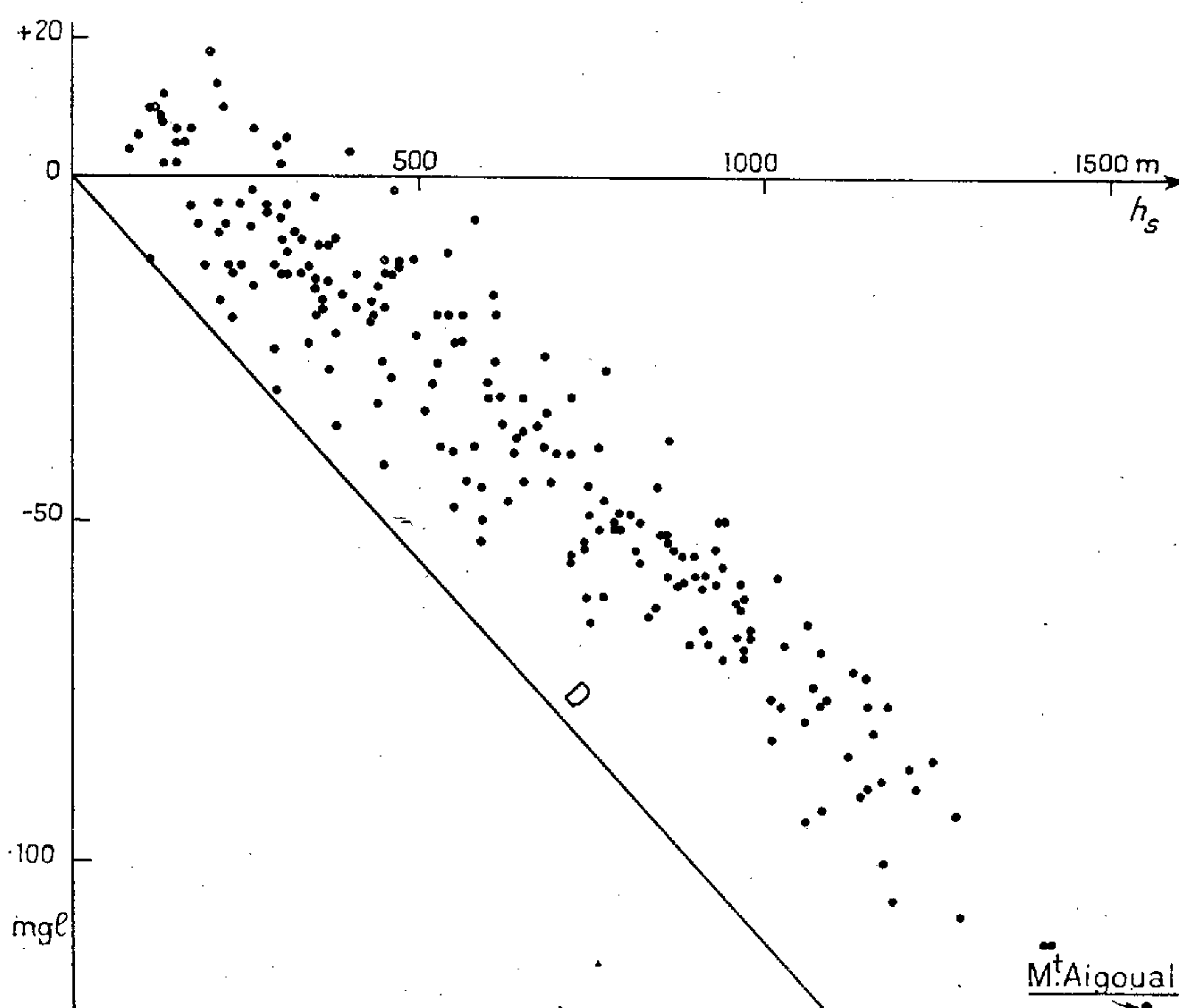


Fig. 3. — Anomalies de Bouguer modifiées pour le relief et sa compensation.

Ce résultat nous conduit à penser que la question de la compensation soi-disant imparfaite des grands massifs montagneux du monde, devrait être reprise.

PALÉONTOLOGIE. — *L'évolution des Turrilitidés albiens et cénomaniens.* Note de M. **Maurice Breistroffer**, transmise par M. Léon Moret.

Apparus brusquement à l'Albien moyen, mais ne descendant pas des *Heteroceratidæ*, les *Turrilitidæ* les plus primitifs ont des tours disjoints, dextres ou sénestres, avec siphon placé vers le milieu de la spire externe. Puis les tours s'emboitent et la coquille devient turriculée tandis que le siphon migre vers la suture supérieure et que les cloisons deviennent très asymétriques.

Les Turrilitidæ Meek 1876 em. Hyatt 1900 (= Turriculacea Blainv. 1824) n'apparaissent qu'au Mésoalbien. Non encore turriculés et à spire aussi souvent dextre que sénestre, les *Subhelicoceras* nov. gen. (G.-T : *T. bituberculatus* d'Orb. 1842, *pl.* CXLI, *fig.* 7-10) gardent des tours bas et arron-

dis, non en contact, avec siphon placé sur une bande aplatie vers le milieu externe, entre 2 gros tubercules réunissant chacun 2 ou 3 côtes flexueuses; cloisons à grand L^1 bifide et petit L^2 subtrifide. Aussi à siphon médian, les *Pseudhelicoceras* Spath 1922 (G.-T.: *T. robertianus* d'Orb. 1842) néoalbiens ont un enroulement très lâche au début et des tours non jointifs à la fin; les côtes portent 4 tubercules, dont 3 fort gros et réunis par de triples costules, avec 1 ou 2 intercalaires simples chez le jeune et un affaiblissement de l'ornementation chez l'adulte; cloisons compliquées à énorme lobe siphonal fort ramifié, dépassant beaucoup L^1 et L^2 bifides.

De ces *Pseudhelicoceratinæ* nov. subfam. se rapprochent les *Parahelicoceras* nov. gen. (G.-T. : *T. catenatus* d'Orb. 1842, *pl.* XCL, *fig.* 1-3) du Mésoalbien, dont la spire encore souvent dextre découvre un large ombilic; les tours simplement en contact, le dernier tendant à se disjoindre, ne sont pas creusés sur la face supérieure aplatie; le siphon reste un peu en-dessous de la suture supérieure et peu au-dessus des 2 rangs de tubercules, réunis par un chaînon; simples et droites en bas, les côtes sont bifurquées en haut, avec une intercalaire simple par endroits; cloisons à grand L^1 bifide, L^2 subtrifide. Les *Parostlingoceras* nov. subgen. (s. G.-T. : *T. Moutonianus* d'Orb. 1842, *pl.* CXLVIII, *fig.* 7-8) ont un ombilic étroit, de hauts tours aplatis, serrés les uns contre les autres et ornés de côtes flexueuses souvent bifurquées, sans chaînons et presque sans tubercules longitudinaux; le siphon est sur une dépression infra-médiane. Au Néoalbien, les *Hemiturrilites* nov. subgen. (s. G.-T. : *T. elegans* d'Orb. 1842, *pl* CXL, *fig* 6-7) gardent des tours juxtaposés et subarrondis en dessus, tandis que le siphon submédian reste sur une large bande déprimée, entre les 2 rangs supérieurs de tubercules et les 2 inférieurs, tous étirés longitudinalement et très subordonnés aux côtés obliquement sinueuses sans chaînons ni intercalaires.

Les *Proturrilitoides* nob. 1940 (s. G.-T. : *T. astierianus* d'Orb. 1842) du Mésoalbien sont encore des Rotundati à courte spire dextre ou sénestre d'angle spiral très ouvert, à ombilic fort large, à tours bas et arrondis, seulement en contact, avec siphon supra-médian et bouche à peine marquée par l'espacement de côtes renforcées. La remontée du siphon à la suture supérieure aboutit aux *Turrilitoides* Spath 1923 (G.-T. : *T. hugardianus* d'Orb 1842) de l'Eovraconien, à tours emboitants avec face supérieure excavée et à bouche allongée, précédée d'une forte constriction entre 2 gros bourrelets.

De ces Angulati costés dérivent à l'Eovraconien les *Paraturrilites* nob. 1947 (G.-T. : *T. gresslyi* Pict. et C. 1861) : les tubercules ponctiformes, très subordonnés aux côtes flexueuses dans *P. escherianus*, se renforcent dans *P. nobilis* var. *cruciana*. Au Néovraconien, le 4ᵉ rang de tubercules prend presque autant d'importance que les 3 autres et les côtes s'affaiblissent,

mais les 4 tubercules longitudinalement étirés restent alignés en lignes obliques chez les « *Mariella* » Nowak 1916 (G.-T. : *T. bergeri* Brongn. 1822) (non Gray 1835 corr. Moerch, 1865) à tours assez arrondis et peu excavés; cloisons à L^1 et L^2 bifides. A l'Eocénomanien, les côtes s'effacent et les tubercules arrondis s'en libèrent sur une spire devenue presque toujours sénestre dans le gr. *cenomanensis*.

Il en dérive les *Hypoturrilites* Shim. 1935 (G.-T. : *T. komotai* Yabe, 1904) de l'Éocénomanien, à tubercules très inégaux, dont 1 rang de très gros vers le milieu des tours sénestres et 3 ou 2 de petits presque doublés et souvent étirés spiralement en bas des tours. Les faibles côtés en zigzag du gr. *tuberculatoplicatus* s'effacent dans le gr. *gravesianus* à L^1 trifide, mais l'angle spiral devient aigu dans le gr. *carcitanensis* à tours élevés, tubercules inférieurs arrondis et L^1 subtrifide ; *H.* (?) *simplex* n'a plus qu'un seul rang de gros tubercules supra-médians.

Encore représentés dans le Vraconien de l'Inde par le groupe parahélicocératiforme de *P. circumtæniatus*, les *Paraturrilites* donnent au Texas les *Plesioturrilites* nov. subgen. (s. G.-T. : *T. brazœnsis* Roem. 1852, *pl.* III, *fig.* 2; Hill 1901, *pl.* XXXVII, *fig.* 3 *a*) de l'Eocénomanien, dont les paires de tubercules supérieurs sont éloignées par un profond canal des 3e et 4e rangs, disposés sur des lignes très obliques et alternant entre eux sur une bande spirale élevée.

Des *Ostlingoceras* Hyatt 1900 (s. G.-T. : *T. puzosianus* d'Orb. 1842) néovraconiens-éocénomaniens, dérivent au Cénomanien moyen, les *Turrilites* Lamk. 1801 (G.-T. : *T. costatus* Lamk. 1801) semicostés et tuberculisés, avec ombilic presque fermé et bouche à capuchon, les cloisons ayant L^1 et L^2 bifides ou très obliquement subtrifides. Simplement costé, *Euturrilites* nov. (s. G.-T. : *T. scheuchzerianus* Bosc. 1801 em. Sharpe, 1857, *pl.* XXVI, *fig.* 1) (= « *Turbinites* » Dubourd. 1953, non Martin 1809) en diffère moins que *Mesoturrilites* nov. subgen. (s. G.-T. : *T. aumalensis* Coq. 1862 em. Perv. 1910, *pl.* V, *fig.* 22), trituberulisé à rang médian de tubercules arrondis et à rangs inférieurs allongés dans le sens spiral sur les bords d'une gouttière. A cloisons simplifiées, les *Carthaginites* Pervinq. 1907 (G.-T. : *T. kerimensis* Perv. 1907) peu ornés de l'Éocénomanien succèdent aux *Raynaudia* Dubourd. 1953 (G.-T. : *T. raynaudiensis* Collign. 1932) du Néoalbien, dont la spire est encore aussi souvent dextre que sénestre, contrairement à celles des grands *Turrilitinæ* sénestres du Cénomanien à tours élevés et aplatis, profondément emboîtants et à siphon toujours placé à la suture supérieure ou même en dedans.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Variations histophysiologiques des racines du* Lens culinaris *Med. à la suite de traitements auxiniques.* Note (*) de M. **Paul-Émile Pilet**, transmise par M. Henri Devaux.

Des traitements par l'acide α-naphtylacétique concentré entraînent l'inhibition du développement des racines, l'apparition de pseudo-radicelles et des modifications histologiques importantes : suber et parenchyme cortical plus abondants, péricycle activé, formation intensive d'éléments lignifiés, apparition d'hydrocystes évoluant en vaisseaux de bois. Le rôle des substances de croissance s'explique par leur action directe sur la cellule et le métabolisme.

En précisant l'action de diverses substances de croissance sur le développement des racines du *Lens* ([1]), nous relevions déjà les importantes modifications histologiques qui accompagnent toujours un traitement auxinique. Dans les essais qui vont suivre nous avons utilisé diverses substances de croissance dont l'action s'est révélée être à peu près identique. Nous ne retiendrons ici que les résultats obtenus pour l'acide α-naphtylacétique. Signalons l'étude récente de Beal ([2]) dans laquelle on trouvera quelques indications bibliographiques.

Les plantules sont traitées, un jour après le début de la germination sur de la sciure humide et stérile, par la substance mentionnée (250 cm^3 à 10^{-3} mol pour 1 500 cm^3 de sciure de 2,5 cm d'épaisseur); les cultures sont faites à l'obscurité, à une température de 22° ± 1 et à une humidité de 75 % ± 5.

La *morphologie externe* de la racine est considérablement changée : on observe en effet (*fig.* 1) un raccourcissement de celle-ci et une très forte production de radicelles ainsi que le notaient déjà Harrisson ([3]), Solacolu ([4]), Carlton ([5]) et Watson ([6]). Les radicelles ne présentent pas un aspect normal : plus courtes elles paraissent tuméfiées tout en étant gonflées de réserves glucidiques ([7]). Ces observations confirment les travaux de Burström ([8]) et de Tukey ([9]). Relevons enfin avec Slankis ([10]) l'absence presque totale de poils absorbants.

(*) Séance du 16 novembre 1953.

([1]) P.-É. Pilet, *Mém. Soc. vaud. Sc. nat.*, 10, 1951, p. 137; *Bull. Soc. Bot. suisse*, 61, 1951, p. 410; *Experientia*, VII/7, 1951, p. 262; *Phyton* (Austria), 4, 1953, p. 247.

([2]) *Plant Growth Substances. Univ. Wisconsin Press.*, 155, 1951.

([3]) *Bot. Gaz.* 99, 1937, p. 301.

([4]) Th. Solacolu et D. Constantinesco, *Comptes rendus*, 206, 1938, p. 1985.

([5]) *Bot. Gaz.*, 105, 1943, p. 268.

([6]) *Amer. J. Bot.*, 37, 1950, p. 424.

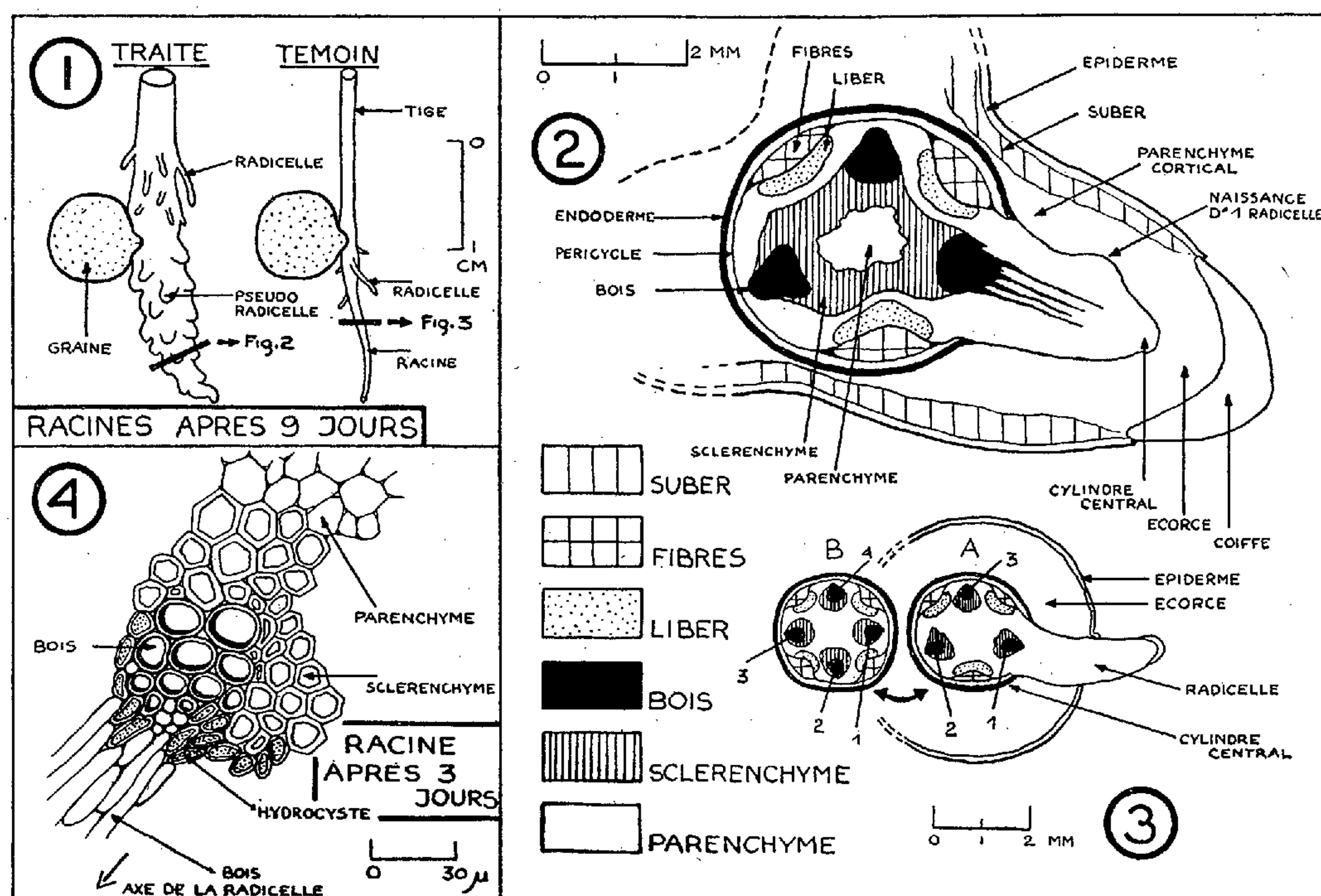
([7]) P.-É. Pilet et W. Wurgler, *Bull. Soc. vaud. Sc. nat.*, 65, 1953, p. 397.

([8]) *Lantor. Högsk. Ann. Uppsala*, 10, 1942, p. 209.

([9]) H. B. Tukey, C. L. Hamner et B. Imhofe, *Bot. Gaz.*, 107, 1945, p. 62.

([10]) *Svensk. Bot. Tidskrift*, Stockholm, 43, 1949, p. 603.

L'étude de la *structure interne* de la racine nous révèle de plus amples variations encore, analogues à celles que nous relevions dans un précédent Mémoire consacré à l'histophysiologie de la racine d'*Iris* et dans lequel figure une bibliographie détaillée relative à ces questions ([11]) (*fig.* 2).



Les cellules de l'épiderme et surtout celles de l'endoderme ne semblent pas avoir subi d'importantes modifications comme le relevait déjà Harrisson ([8]) contrairement aux observations de Bond ([12]). Les cellules formant le suber ont augmenté en nombre et en volume ainsi que le remarquait Noirfalise ([13]). Celles du parenchyme cortical sont plus nombreuses et forment un réseau très dense autour du cylindre central comme le notait Bond ([12]). Relevons la désorganisation des éléments vasculaires que nous avions déjà signalé ([14]) ainsi que Watson ([6]), le développement intensif des tissus lignifiés (bois et sclérenchyme) également observé par Boureau ([15]). La formation active des radicelles sous l'action de substances de croissance, diffère cependant de l'évolution normale de ces mêmes

---

([11]) P.-É. Pilet et Ch. Pfister, *Bull. Soc. bot. suisse,* **61**, 1951, p. 461.

([12]) *Bot. Gaz.*, **109**, 1948, p. 435.

([13]) *La Cellule,* **48**, 1939, p. 309.

([14]) P.-É. Pilet, *Bull. Soc. vaud. Sc. nat.*, **64**, 1950, 433.

([15]) *Comptes rendus,* **217**, 1943, p. 614.

éléments (*fig.* 3) et révèle une activation intense du péricycle ainsi que le notait Levan ([16]). On observe en effet une déformation totale de la masse de la racine dans le premier cas (la radicelle, étant constituée par l'écorce même de la racine), alors que dans le second cas la formation de la radicelle est strictement endogène. Une étude histologique plus détaillée (*fig.* 4) indique la présence d'un grand nombre d'hydrocystes, confirmant ainsi les observations de Boureau ([15]). Ces cellules paraissent devoir évoluer en vaisseaux de bois.

On peut expliquer le rôle des substances de croissance sur la morphologie des racines en admettant l'action directe de ces corps sur l'élasticité des membranes ([11]), sur la caryocinèse et sur la mobilisation des réserves ([7]), ([17]), comme de véritables catalyseurs ainsi que nous l'indiquions dans un Mémoire précédent ([18]).

CHIMIE VÉGÉTALE. — *Sur le principe antibiotique isolé de la Piloselle,* Hieracium Pilosella *L.* Note de MM. **Pierre Duquénois** et **Émile Greib**, présentée par M. Maurice Javillier.

On peut extraire de la Piloselle, à côté de substances flavoniques, une fraction cristallisée, antibiotique vis-à-vis de *Brucella melitensis* et de *Brucella abortus,* constituée par des oxycoumarines. La plus abondante a été isolée et identifiée avec l'hydroxy-7 coumarine.

A l'aide d'observations cliniques et d'expériences sur des cultures de *Brucella melitensis* et de *Brucella abortus,* nous avions démontré l'activité antibiotique des extraits de Piloselle et leur action curative dans la fièvre ondulante ([1]). Au cours de ces recherches, nous avions isolé une fraction cristallisée, fortement antibiotique vis-à-vis de ces cultures. Nous lui avions provisoirement donné le nom de *piloselline.* La présente Note a pour but d'en indiquer la nature chimique.

Peu soluble dans l'eau froide, mais soluble à ébullition, soluble dans l'éthanol, dans l'oxyde d'éthyle chaud, cette fraction cristallisée dans le méthanol forme des aiguilles à peine jaunes, d'odeur très faiblement aromatique à froid, rappelant la coumarine à chaud. Chauffées progressivement, elles subliment vers 185° C en longues aiguilles isolées, minces et incolores. Elles fondent instantanément à 228-230° C (déc.).

La piloselline est soluble dans les alcalis sans coloration, tandis que le

---

([16]) *Hereditas*, 25, 1939, p. 87.
([17]) J. G. Torrey, *Amer. J. Bot.*, 37, 1950, p. 257.
([18]) P.-É. Pilet et G. Turian, *Bull. Soc. vaud. Sc. nat.*, 65, 1953, p. 403.

([1]) E. Greib et P. Duquénois, *Bull. Acad. Médecine*, 137, 1953, p. 319.

glucoside flavonique et sa génine, qui l'accompagnent dans les extraits, donnent ainsi une vive coloration jaune orangé. Les solutions alcalines de piloselline présentent une intense fluorescence bleue, tandis que le flavonoïde possède dans ces conditions une fluorescence jaune (flavonol). Par chromatographie sur colonne, on sépare complètement la fraction cristallisée précédente du flavonol qui la souille. Elle ne donne plus alors de coloration verte, en solution alcoolique, avec Fe^{+++}. La substance obtenue, non azotée, additionnée de soude, présente l'intense fluorescence caractéristique et la perd entièrement, comme les coumarines, par un long chauffage au cours duquel s'ouvre le cycle lactonique.

Le point de fusion élevé caractérise les oxycoumarines, par opposition aux coumarines et aux méthoxycoumarines. La chromatographie sur papier avec divers solvants mixtes (*n*-butanol, acétate d'éthyle, ammoniaque) sépare convenablement trois oxycoumarines ayant la même fluorescence bleu violacé en milieu ammoniacal, ne donnant de coloration ni avec Fe^{+++}, ni avec Na OH. Elles doivent être très voisines, mais l'une est de beaucoup plus abondante dans la Piloselle. Elle répond aux propriétés de l'*hydroxy-7 coumarine* ou ombelliférone. Elle n'en abaisse pas le point de fusion. Elle est soluble dans l'acétone, un peu à froid dans l'acétate d'éthyle et dans le chloroforme, soluble sans coloration dans l'acide sulfurique concentré avec fluorescence bleue. Elle ne réduit pas le nitrate d'argent à froid. La réaction de Labat est négative (différence avec la méthylènedioxy-6.7 coumarine de F 231-232°). Le R_F est identique à celui de l'ombelliférone, tandis que le R_F de la méthyl-5 ombelliférone (F 248°) est nettement supérieur. L'étude des dérivés est en cours pour vérifier la constitution.

Dores et déjà nous avons contrôlé que l'activité antibiotique de l'ombelliférone de synthèse est du même ordre que celle de la piloselline naturelle. La série des hydroxy-7 coumarines s'avère d'un intérêt certain pour la chimiothérapie des brucelloses.

Du point de vue phytochimique, l'hydroxy-7 coumarine, fréquente chez les Ombellifères avait déjà été isolée de quelques Composées, en particulier de *Matricaria Chamomilla* L.

ÉCONOMIE RURALE. — *Antibiotiques et phénomènes digestifs chez le Porc. Influence de l'auréomycine.* Note (*) de Mme **Geneviève Charlet-Léry**, MM. **André C. François**, **André M. Leroy**, et **Jean-P. Vachel**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

Les antibiotiques ingérés à dose convenable peuvent stimuler la croissance

(*) Séance du 9 novembre 1953.

de différentes espèces animales. Jukes et ses collaborateurs [1], et Carpenter [2] ont notamment montré l'influence favorable de l'auréomycine sur la croissance du Porc. Bien que les résultats obtenus soient parfois contradictoires et varient avec différents facteurs tels que l'alimentation et l'environnement microbien, l'accélération de la croissance par les antibiotiques est actuellement nettement établie. Les mécanismes d'action sont toutefois encore très obscurs. Parmi ceux-ci, l'amélioration de l'absorption intestinale a été invoquée. Récemment, Ferrando, Bost et Brenot [3] ont montré en utilisant des fragments d'iléon de Rat, que l'absorption de l'azote d'un hydrolysat de caséine était souvent accrue en présence d'auréomycine.

Au moment où était publié ce dernier travail, nous étudiions l'influence de l'auréomycine sur l'utilisation digestive des aliments par le Porc. Trois animaux de race Large White, pesant respectivement 55, 59 et 66 kg au début de l'expérience, atteignaient après six semaines, 78, 80 et 94 kg.

L'aliment consommé au cours de l'expérience présentait la composition ci-après : manioc 35 %, orge 30 %, avoine 10 %, tourteau de soja 5 %, farine de viande 3 %, babeurre sec 4 %, levure de distillerie 8 %, tourteau de lin 2 %, farine de luzerne 3 %. L'analyse de ce mélange donnait les résultats ci-après : matière sèche 93,7 %, matières minérales 7,46, matières azotées ($N \times 6,25$) 17,7. matières grasses 3,04, matières cellulosiques 6,22, extractifs non azotés 38,7, En outre 3 000 U. I. de vitamine A et 600 U. I. de vitamine D étaient distribuées chaque jour aux animaux sous forme d'huile de foie de poisson. L'aliment était consommé sous forme humide et l'antibiotique lui était mélangé immédiatement avant le repas, à la dose de 20 mg de chlorhydrate d'auréomycine par kilogramme de mélange sec.

Les mesures d'ingesta et d'excréta étaient effectuées quotidiennement selon la méthode décrite par deux d'entre nous [4], et nous établissions le coefficient d'utilisation digestive.

$$\text{C.U.D.} = \frac{\text{Élément ingéré} - \text{Élément fécal}}{\text{Élément ingéré}}.$$

Les analyses des échantillons moyens d'aliments et de fèces portaient sur la matière sèche, les matières minérales totales, l'azote, les matières organiques, grasses et cellulosiques, sur les extractifs non azotés ainsi que sur la cellulose vraie dosée par la méthode de Kurschner et Hoffer [5].

---

(1) T. H. Jukes, E. R. L. Stokstad, R. R. Taylor, T. J. Cunha, H. M. Edwards, G. B. Meadows, *Arch. of Bioch.*, **26**, 1950, p. 324.

(2) *Arch. of Bioch.*, **27**, 1950, p. 469.

(3) *Comptes rendus*, **236**, 1953, p. 1618.

(4) A. M. Leroy, G. Lery, S. A. Zelter, *Ann. Zoot.*, **1**, 1952, p. 29.

(5) *Tech. Chem. Paper Zellstoff Fab.* **26**, 1929, p. 125; **31**, 1934, p. 14.

Après une période d'adaptation qui a duré douze jours la digestibilité de l'aliment de base était étudiée pendant une période de dix jours. L'aliment additionné de 20 mg de chlorhydrate d'auréomycine par kg de produit sec, était ensuite distribué pendant vingt-six jours. Après six jours d'adaptation au régime expérimental, les bilans complets étaient établis au cours de deux périodes successives de dix jours chacune.

Le tableau ci-dessous résume les résultats obtenus :

Coefficients moyens d'utilisation digestive des divers principes (en %)

	Période I. Témoin.	Période II. (Auréomycine).	Période III. (Auréomcyine).
Matière sèche	76,2 ± 0,2	76,0 ± 1,2	75,7 ± 0,5
Matières minérales	36,3 ± 3,0	29,8 ± 2,0	25,6 ± 2,5
Matières organiques	79,6 ± 0,3	79,9 ± 1,0	79,8 ± 0,3
Azote	79,4 ± 0,2	79,9 ± 1,1	79,7 ± 0,1
Matières grasses	45,5 ± 3,2	42,2 ± 3,1	54,1 ± 11,5
Cellulose Weende	21,1 ± 3,2	16,8 ± 6,7	23,2 ± 0,7
Cellulose Kurschner	22,0 ± 1,3	22,0 ± 4,0	21,0 ± 2,2
Extractifs non azotés	87,9 ± 0,3	88,2 ± 1,0	87,3 ± 0,6

L'auréomycine n'a donc exercé aucune influence significative sur la digestibilité des différents principes organiques de la ration ; en particulier, celle de l'azote n'a pas varié. On ne peut toutefois conclure de ces faits que l'utilisation digestive n'ait pas subi de modifications. En effet, deux mécanismes opposés peuvent jouer en la circonstance : d'une part, l'accroissement éventuel de l'absorption intestinale sous l'effet de l'antibiotique; d'autre part, l'accroissement de l'excrétion d'azote fécal bactérien provenant de la stimulation de la croissance de certains microorganismes par le même agent (6). On sait que la digestibilité de l'azote de ces microorganismes est vraisemblablement inférieure à celle des aliments (7). Par ailleurs, il n'est pas possible d'attribuer une signification aux modifications observées dans la digestibilité des matières minérales totales.

En conclusion, le chlorhydrate d'auréomycine, à la dose de 20 mg par kilo n'a provoqué aucune modification des coefficients d'utilisation digestive des principes dosés habituellement dans les aliments pour porcs. Il conviendrait, toutefois, d'étudier de façon plus approfondie l'utilisation digestive, particulièrement celle des différentes formes d'azote alimentaire.

---

(6) J. H. Bridges, I. A. Dyer, J. J. Powers, *J. Ann. Sc.*, **12**, 1953, p. 96.

(7) M. L. Mc Naught, J. A. B. Smith, K. M. Henry, S. K. Kon, *Bioch. J.*, **46**, 1950 p. 32-36.

CHIMIE AGRICOLE. — *Diffusion et migration des éléments fertilisants sous forme de produits granulés.* Note de M. **Jean Muller**, présentée par M. Albert Demolon.

La granulation des engrais pose le problème de la distribution dans le sol des éléments fertilisants apportés à cet état. Nous l'avons étudié simultanément dans divers gels (gélose et silicogel), dans du sable siliceux pur et dans un limon moyen maintenus à deux humidités différentes, suivant une technique adoptée par A. Demolon ([1]). Au centre de la masse on enfonçait par pression du doigt un granule sphérique de 100 mg constitué par un mélange homogène de nitrate d'ammonium [(25 %, de KCl (25 %), de superphosphate à 16 % de P_2O_5 (50 %)]. A côté de la diffusion horizontale, observée en boîte de Pétri, celle se produisant verticalement a été étudiée dans des éprouvettes, le granule étant placé à mi-hauteur de la colonne.

Au bout d'un temps variable (24 h et 6 jours) le granule était enlevé à l'aide d'un emporte-pièce. On analysait ensuite séparément les deux zones A et B limitées à 3 et 6 cm du granule et le granule lui-même.

KCl et NO_3NH_4 diffusent rapidement. Dans les gels, la diffusion du sulfate de calcium dihydraté présent dans le superphosphate est beaucoup plus lente.

Dans la gélose, le silicogel et le sable, le phosphate monocalcique migre rapidement, la teneur en P_2O_5 des granules tombe respectivement au bout de 6 jours pour ces divers milieux à 10 %, 12 % et 17 % de P_2O_5 introduit initialement, mais le milieu n'est pas encore parfaitement homogène au bout de ce laps de temps. Dans la terre la diffusion reste limitée à la zone avoisinant le granule, même pour une humidité de 18 %. L'effet de localisation est alors maximum.

L'influence de l'humidité se manifeste par deux faits essentiels :

1° La vitesse de diffusion se trouve doublée dans le sable quand l'humidité passe de 6 à 12 %, tandis que dans la terre une augmentation de 9 à 18 % de l'humidité initiale n'entraîne qu'une augmentation de la vitesse de diffusion de 1,2 à 1,4.

2° En ce qui concerne la répartition de ces divers éléments dans les zones A et B : la diffusion rapide et la migration de tous les éléments se traduisent par une homogénisation presque parfaite au bout de 6 jours dans les gels, c'est-à-dire en l'absence d'eau mobile. Dans le sable et dans la terre on voit se former en un temps très court autour du granule, par hygroscopicité et de façon à peu près indépendante du taux d'humidité,

---

([1]) *Comptes rendus*, **230**, 1950, p. 595.

Pourcentage des divers éléments retrouvés dans les zones A *et* B *et restant dans le granule.*

			NH_4.	NO_3.	K_2O.	Cl.	SO_4	P_2O_5 soluble eau.	P_2O_5 soluble acide citrique.
Gélose neutre à 1 %.									
	24 h	Zone B	12	12	9	16	9	Traces	–
		» A	73	70	90	80	35	77	–
		Granule	15	18	1	4	56	23	–
	6 j	Zone B	62	69	74	72	47	59	–
		» A	25	27	26	28	25	31	–
		Granule	13	4	Traces	Traces	28	10	–
Silicogel dialysé, pH : 6,5.									
	24 h	Zone B	13	11	9	–	7	Traces	–
		» A	64	61	91	–	35	64	–
		Granule	23	28	Traces	–	58	36	–
	6 j	Zone B	62	69	74	–	69	48	–
		» A	24	23	26	–	24	40	–
		Granule	14	8	Traces	–	27	12	–
Sable siliceux.									
Humidité 6 %	24 h	Zone B	3	11	4	8	5	2	6
		» A	80	67	49	72	10	38	12
		Granule	17	22	47	20	85	24	18
	6 j	Zone B	30	34	34	25	42	5	9
		» A	57	56	44	65	22	43	19
		Granule	13	10	22	10	36	12	12
Humidité 12 %	24 h	Zone B	14	14	12	17	5	7	8
		» A	70	72	66	74	10	43	14
		Granule	16	14	22	9	85	16	12
	6 j	Zone B	39	37	50	48	42	16	15
		» A	51	59	47	48	22	32	20
		Granule	10	4	3	4	36	8	9
Terre, pH : 6,5.									
Humidité 9 %	24 h	Zone B	5	4	6	Traces	Traces	Traces	1
		» A	64	61	40	67	»	»	5
		Granule	31	35	54	33	100	27	67
	6 j	Zone B	22	7	11	3	Traces	Traces	5
		» A	65	80	54	92	»	»	15
		Granule	13	15	35	5	100	23	57
Humidité 18 %	24 h	Zone B	3	6	8	4	Traces	Traces	2
		» A	70	78	54	80	3	»	10
		Granule	27	17	38	16	97	26	62
	6 j	Zone B	22	31	25	61	1	Traces	10
		» A	65	62	50	36	14	»	35
		Granule	13	7	25	3	85	16	39

une solution concentrée qui persiste après 6 jours, intensifiant ainsi l'action de l'engrais par rapport à la forme pulvérulente. Ce fait permet d'expliquer l'effet de la granulation, nocif ou favorable suivant les cas.

L'influence de la grosseur du granule a été étudiée dans le sable maintenu à une humidité de 12 % et pour des granules de 50 à 150 mg. La répartition des divers éléments dans ce milieu reste la même quel que soit le poids du granule, mais la dissolution étant plus rapide que la migration il s'établit au voisinage du granule un gradient de concentration qui est fonction du poids du granule.

La diffusion et la migration verticales des divers éléments présentent le même aspect que dans le sens horizontal, mais la vitesse est plus grande vers le bas que vers le haut.

PHYSIOLOGIE. — *Réaction de l'hibernant et du non-hibernant refroidi aux agressions opératoires.* Note (*) de MM. **Jean Giaja** et **Vojin Popović**, présentée par M. Paul Portier.

L'hibernant, le Spermophile, à l'état de torpeur hibernale, réagit aux agressions opératoires par une brusque élévation de l'intensité de ses combustions organiques, prélude de son réveil. Mais pris à l'état de veille et refroidi artificiellement, on obtient l'état de poïkilothermie, différent de l'hibernation naturelle, état dans lequel il est, comme le Rat refroidi, passif envers les agressions.

Les Mammifères non-hibernants, par des procédés expérimentaux, peuvent être refroidis à des températures plus ou moins basses, selon l'espèce considérée, au-dessous de 15°C pour le Rat blanc, avec rétablissement ultérieur complet. A première vue, le non-hibernant ainsi refroidi ressemble singulièrement à l'hibernant à l'état de sommeil hibernal : profonde léthargie avec consommation d'oxygène très abaissée par rapport à celle de l'état normal. Cependant, comme il ressort d'une étude comparative du Rat refroidi à 15° et du Spermophile (*Citellus citellus*) à l'état d'hibernation (1), ces deux états d'hypothermie sont foncièrement différents. Entre autres, l'hibernant peut se réchauffer spontanément, par ses propres moyens, tandis que le non-hibernant profondément refroidi ne peut être ranimé que par réchauffement artificiel venant de dehors.

Cette différence entre la « poïkilothermie expérimentale » et l'hibernation naturelle se manifeste nettement dans les tentatives d'emploi de ces états de léthargie en physiologie opératoire. Nous avons signalé (2) l'emploi que nous faisons en physiologie opératoire de l'« anesthésie phy-

---

(*) Séance du 9 novembre 1953.

(1) Vojin Popović, *Éditions de l'Académie serbe des sciences*, **199**, 7, Belgrade, 1952.

(2) J. Giaja et R. Andjus, *Comptes rendus*, **229**, 1949, p. 1170.

sique » du Rat à l'état de profonde hypothermie. Refroidi à 15°, le Rat ne réagit pas aux agressions opératoires ni par des mouvements ni par l'intensité de ses oxydations organiques. Il en est tout autrement de l'hibernant : même à l'état de profonde torpeur hibernale, avec une température centrale au-dessous de 15°, le Spermophile, qui est un des représentants des hibernants à profond sommeil hibernal, réagit immédiatement à une agression opératoire de quelque importance par une brusque élévation de ses échanges respiratoires et par des mouvements généralisés qui sont le prélude de son réveil. Les expériences suivantes mettent en pleine lumière cette différence entre les deux états de profonde hypothermie.

Un Rat de 250 g est refroidi jusqu'à 16,5° de température rectale par la méthode de confinement (hypoxie hypercapnique). Sa consommation d'oxygène dans cet état d'hypothermie est de 138 cm^3/kg/h. On pratique une opération consistant à pénétrer dans la cavité abdominale, par une incision dorsale, et à l'explorer sans ménagements à l'aide d'un tampon au bout d'une petite pince. Le sujet ne manifeste aucune réaction visible. L'opération terminée, sa température n'ayant pas varié, on mesure sa consommation d'oxygène qui, également, n'a pas varié (146 cm^3). Réchauffé ensuite artificiellement, le sujet s'est complètement rétabli.

Pratiquons la même opération sur un Spermophile à l'état d'hibernation. Sa température est de 11°, sa consommation d'oxygène est de 103 cm^3/kg/h. Dès l'incision de la peau il commence à réagir par des mouvements généralisés; sa respiration s'accélère. L'opération terminée, la température du sujet étant de 12°, on mesure sa consommation d'oxygène : elle est de 2 165 cm^3/kg/h, c'est-à-dire qu'elle a augmenté de plus de vingt fois en l'espace d'un quart d'heure environ à partir du commencement de l'opération. Une heure plus tard sa température est de 36°, celle du milieu ambiant est de 16°. Comme on le voit, l'hibernant à instantanément réagi à l'agression par retour à l'homéothermie.

Ces expériences montrent que l'état d'hibernation naturelle ne présente pas, au point de vue de la passivité de l'organisme envers l'agression opératoire, l'avantage offert par la poïkilothermie expérimentale du non-hibernant. C'est que l'hibernation n'est pas une anesthésie dans le sens chirurgical.

Cependant, chez l'hibernant également on peut obtenir la passivité de la poïkilothermie expérimentale du Rat, à condition de le faire sortir de la torpeur hibernale et qu'une fois complètement revenu à l'état de veille on procède à son refroidissement forcé par le même procédé employé pour le non-hibernant, ainsi que le montre l'expérience suivante.

Un Spermophile depuis plusieurs jours revenu à l'état d'euthermie est refroidi par la méthode de confinement jusqu'à 10,8° de température rectale. Sa consommation d'oxygène est de 320 cm^3/kg/h. On pratique la

même intervention opératoire que dans les expériences précédentes. Le sujet ne réagit que par quelques réflexes musculaires localisés. L'opération terminée, sa température étant de 11°, on mesure sa consommation d'oxygène que l'on trouve être exactement celle précédant l'opération. Laissé à la température ambiante de 16°, le Spermophile se ranime lentement.

En somme, pour obtenir chez l'hibernant l'état de passivité de ses combustions envers l'agression, on doit substituer à l'hibernation naturelle l'hypothermie obtenue par refroidissement forcé.

PHYSIOLOGIE COMPARÉE. — *Recherches sur la dégradation de l'acide urique chez les Hémiptères aquatiques.* Note de MM. **Raymond Poisson** et **Pierre Razet**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

L'excrétion de l'acide urique chez les Hémiptères Hétéroptères a été, à notre connaissance, assez peu étudiée jusqu'ici. L'un de nous ([1]) a précédemment décrit la présence de sphérules d'urates dans l'hypoderme dorsal de larves de certains Cryptocérates (*Pleidæ, Notonectidæ, Nepidæ*) chez esquels cette assise, jouant le rôle de rein d'accumulation, mobilise, d'une manière transitoire, les produits de dégradation des nucléoprotéines. Mais chez les autres Cryptocérates, semble-t-il, et dans l'ensemble des Gymnocérates, sauf chez *Rhodnius* ([2]), on ne sait que peu de choses sur les destinées de l'acide urique.

Désireux d'apporter une contribution à l'étude de cette question, nous avons recherché, par les mêmes méthodes que précédemment ([3]), si les enzymes de l'uricolyse existent chez les Hémiptères aquatiques. Parmi les Aquatiques de surface (Gymnocérates), nous avons étudié diverses espèces des genres *Velia, Aquarius, Gerris,* et chez les Aquatiques de pleine eau (Cryptocérates), les genres *Notonecta, Nepa, Ranatra, Naucoris* et *Corixa.*

Les résultats, consignés dans le tableau ci-après, montrent que tous les Gymnocérates étudiés oxydent l'acide urique et excrètent de l'allantoïne; cet uréide a été mis en évidence chaque fois qu'un matériel suffisant nous a permis d'en effectuer la recherche : chez les imagos de *Velia saulii, Gerris lacustris* et *Aquarius paludum.* Cette dernière espèce en contient jusqu'à 0,4 mg/g d'insecte.

([1]) R. Poisson, *Bull. Soc. Zool. Fr.*, 50, 1925, p. 116.

([2]) V. B. Wigglesworth, *J. Exp. Biol.*, 8, 1931, p. 411.

([3]) R. Poisson et P. Razet, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 1804; P. Razet, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 2566; 236, 1953, p. 1304.

Tableau de répartition des enzymes uricolytiques chez les Hémiptères aquatiques.

a. Gymnocérates.

	Uricase.	Allantoinase.	Allantoicase.	Uréase.
Velia saulii Tam. larves, stade V.....	+	—		
» adultes...........	+	—	—	—
Aquarius paludum (Fab.) adultes...	+	—	—	—
Gerris lacutris L. adultes...........	+	—	—	—

b. Cryptocérates adultes.

	Uricase.	Allantoinase.	Allantoicase.	Uréase.
Nepa cinerea L....................	+	+	—	—
Renatra linearis L.................	+	—	—	—
Naucoris cimicoides L..............	+	—	—	—
» *maculatus* Fab............	+	—		
Notonecta obliqua Gall.............	+	+	—	—
» *glauca* L................	+	—	—	—
» *maculata* Fab...........	+	—	—	—
Corixa punctata Illig...............	—	—	—	—

Parmi les Cryptocérates, aquatiques de pleine eau, les résultats sont plus variés. Chez *Nepa cinerea* et *Notonecta obliqua*, les deux enzymes, uricase et allantoïnase, sont présents, et l'on peut penser que la dégradation de l'acide urique est conduite, au moins en partie, jusqu'au stade acide allantoïque; cependant nous n'avons pu mettre en évidence ce dernier uréide. Les deux autres espèces étudiées du genre *Notonecta*, ainsi que *Ranatra linearis*, *Naucoris* (s. g. *Ilyocoris*) *cimicoides* et *Naucoris* (s. g. *Naucoris*) *maculatus*, ne renferment que l'uricase. Nous avons pu caractériser de très petites quantités d'allantoïne dans le genre *Notonecta*. De plus, la teneur en enzyme des espèces étudiées de ce dernier genre est toujours peu élevée et l'on peut se demander si l'acide urique est totalement détruit. Enfin *Corixa punctata* ne possède pas d'enzymes uricolytiques.

Peut-être existe-t-il chez les Hémiptères Cryptocérates, de même que chez les Coléoptères aquatiques ainsi que l'avait suggéré Rocco ([4]), une relation entre le mode de vie et le catabolisme de l'acide urique : les *orixa*, herbivores (mangeurs d'algues), sont uricotéliques, tandis que les autres espèces, carnassières, sont uricolytiques. Mais cette hypothèse ne semble pas valable pour les Gymnocérates terrestres : Wigglesworth ([2]) a prouvé en effet que le Réduviide *Rhodnius prolixus*, carnassier, suçeur de sang, excrète de l'acide urique, et chez le Lygæoïde *Pyrrhocoris apterus*, dont l'alimentation est, au moins en grande partie, végétale, nous avons trouvé de l'uricase et de l'allantoïne, comme chez les espèces prédatrices, vivant à la surface des eaux : *Velia saulii*, *Gerris lacustris* et *Aquarius paludum*.

([4]) *Comptes rendus*, 207, 1938, p. 1006.

VIROLOGIE. — *Sur une méthode de diagnostic sur tubercule de la maladie de l'enroulement de la Pomme de terre.* Note de M. **Pierre Cornuet**, présentée par M. Albert Demolon.

Le virus de l'Enroulement de la Pomme de terre est l'un de ceux dont l'infection se traduit, chez cette plante, par les chutes de rendement les plus importantes. De très nombreux travaux lui ont été consacrés pour cette raison. Cependant nous ignorons tout encore de ses propriétés intrinsèques, notamment de sa morphologie et de ses facultés antigéniques. On ne s'étonnera donc pas si nous ne disposons actuellement, pour éprouver les plantes suspectes, que de méthodes de diagnostic basées exclusivement sur la symptomatologie : soit que l'on examine au microscope les lésions histologiques du liber sur des coupes transversales de tiges de Pommes de terre; soit que, faisant usage de l'insecte vecteur, on tente de transmettre à des hôtes différentiels réagissant par des symptomes bien nets (exemple *Datura Tatula* ou *Physalis angulata*) le virus que les plantes testées sont supposées contenir. La première technique est peu fidèle, la deuxième trop longue et délicate pour passer dans le domaine de la pratique courante. Or le besoin d'un test rapide et sûr est urgent : en effet le diagnostic sérologique permet d'éliminer avant la plantation les familles de sélection généalogique infectées par les virus X et Y, mais le fait que le virus de l'Enroulement échappe à l'examen hivernal des tubercules diminue l'intérêt de l'opération.

Un récent travail de R. M. Allison (1) nous a conduit à mettre au point une technique de diagnostic de la maladie de l'Enroulement. Étudiant, à l'aide de la chromatographie sur papier, la teneur en acides aminés libres de tubercules sains et malades, cet auteur a en effet mis en évidence une augmentation de la concentration en acide glutamique et en glutamine sous l'effet de l'infection. La technique chromatographique d'Allison permet ainsi le dépistage des plantes malades et peut servir au diagnostic. Elle est cependant trop délicate et minutieuse pour être appliquée en grande série dans les laboratoires de campagne chargés du diagnostic. Nous avons donc tenté de tirer profit des résultats d'Allison pour mettre au point une technique de diagnostic beaucoup plus simple permettant de déceler les tubercules riches en glutamine.

Le principe est emprunté à H. B. Vickery et collab. (2), (3) qui l'ont mis à profit pour le dosage de la glutamine. Nous avons repris la méthode au

(1) *Nature*, **171**, n° 4352, 1953, p. 573.
(2) H. B. Vickery et coll. *Biochem. J.*, **29**, 1935, p. 2710-2712.
(3) F. G. Steward, H. E. Street, *Plant physiol.*, **21**, 1946, p. 155-193.

point de vue qualitatif en la simplifiant. Il s'agit en bref d'hydrolyser la glutamine à un pH voisin de 7, puis de mettre en évidence l'ammoniac ainsi libéré. La présence d'asparagine, plus résistante, ne trouble pas les résultats.

Notre technique peut être détaillée comme suit : une rondelle de 5 à 6 g est découpée dans le tubercule à tester, puis congelée; on extrait le jus à l'aide d'une petite presse; sur 1,5 cm³ de jus on précipite les protéines par addition de 4 cm³ d'alcool à 95° et on élimine le précipité par centrifugation de façon à obtenir un extrait alcoolique titrant 70° dans lequel se retrouvent les acides aminés libres; on ajoute à cet extrait 6 cm³ d'un tampon de Clark et Lubs (phosphate monopotassique et Borax) ou de Sörensen (phosphate monopotassique et phosphate disodique) de pH 7; le liquide est alors introduit dans un tube à essai de 24 × 200 mm que l'on obture avec un bouchon de caoutchouc portant un réfrigérant à air (tube de 1 m de long et 4 mm de diamètre) avant de le déposer dans un bain d'eau bouillante pour une période de 2 h à l'issue de laquelle la glutamine hydrolysée est passée à l'état de glutamate d'ammonium; après refroidissement l'ion ammonium est alors mis en évidence par le réactif de Nessler (iodomercurate de potassium en milieu alcaclin) dont 0,5 cm³ est ajouté à chaque tube; les hydrolysats de tubercules sains prennent alors une couleur jaune tandis que ceux des tubercules malades sont orangés.

La coloration doit être appréciée assez rapidement car le réactif précipite avec le milieu. On dispose de 15 mn pour faire la lecture avec le tampon de Clark, contre 5 mn avec celui de Sörensen. La lecture peut aussi être effectuée après précipitation sur le liquide surnageant.

La technique a été éprouvée, pendant la période de végétation en pleine terre, sur des tubercules choisis parmi les variétés *Bintje*, *Ackersegen*, *Arran Banner*, *Institut de Beauvais*, *Voran*, *Ostbote*, *Ker Pondy*, *Flora*. D'après les symptômes du feuillage de leur plante-mère les tubercules de chaque variété étaient répartis en trois lots : présumés sains, douteux, infectés. Tous les tubercules infectés ont fourni une réaction positive (25 tubercules) 6 tubercules douteux sur 10 et 9 tubercules présumés sains sur 30 ont également réagi positivement.

En outre des tubercules d'excellent état sanitaire en provenance des centres de sélection bretons ont été testés en vue de savoir si la méthode ne donnait pas de réactions positives aberrantes : 50 tubercules de la variété Bintje, 25 de la variété Arran Banner ont donné des réactions négatives, 1 tubercule sur 25 de la variété Ackersegen a donné une réaction positive, soit 1 réaction positive sur 100 tubercules testés.

Cette méthode de diagnostic se prête à des examens pendant le repos végétatif et permet de réaliser de nombreux tests avant la plantation.

La seule petite difficulté réside, pour un débutant, dans l'appréciation des couleurs; des témoins seront donc indispensables dans chaque série.

CANCÉROLOGIE. — *Transmission du carcinome d'Ehrlich chez la Souris à l'aide de suspensions contenant en moyenne une seule cellule par animal.* Note de MM. **Georges Rudali** et **Herbert Marcovich**, présentée par M. Antoine Lacassagne.

Dans les conditions appropriées, le carcinome ascitique d'Ehrlich peut être transmis à la Souris dans quasi 100 % des cas par inoculation intra-péritonéale d'une seule cellule cancéreuse.

Pour effectuer certaines recherches cancérologiques quantitatives, il est nécessaire de pouvoir transmettre le cancer au moyen d'un nombre restreint et contrôlable de cellules malignes.

La transmission des cancers par inoculation de cellules uniques a fait l'objet de plusieurs travaux. Furth et Kahn (1), isolant les cellules par micromanipulation, parvinrent à transmettre la leucémie avec une seule cellule leucémique mais au prix d'un pourcentage d'échecs considérable. Ishibashi (2), par la même méthode, inocula une seule cellule du sarcome de Yoshida à des rats, et vit ce cancer se développer chez quelques-uns de ces animaux. Les conditions expérimentales de ces recherches n'ont pas fourni des résultats favorables à un travail quantitatif satisfaisant.

Le présent travail montre que de telles conditions peuvent être remplies par le carcinome ascitique d'Ehrlich de la Souris (3) dont le tableau clinique est le suivant :

Les souris injectées par voie intrapéritonéale avec une suspension de cellules d'Ehrlich présentent, après un délai variable, une ascite parfois hémorragique dont l'animal succombe en quelques jours. Cette ascite, de 5 cm^3 en moyenne, contient en suspension des hématies, des leucocytes, des macrophages, et des cellules d'Ehrlich, bien isolées les unes des autres. L'aspect de ces dernières est très caractéristique; elles sont rondes, de 30 à 50 μ de diamètre, avec plusieurs noyaux et de grandes vacuoles. Leur nombre est de l'ordre de $2.10^7/cm^3$. Elles sont indéfiniment transmissibles de souris à souris.

Afin de déterminer l'unité infectante, c'est-à-dire le nombre minimum de cellules nécessaires pour transmettre d'une façon constante le carcinome, nous avons effectué des dilutions de plus en plus poussées à partir

(1) *Amer. J. Cancer*, **31**, 1937, p. 276-282.

(2) *Gann*, **41**, 1950, p. 1-14.

(3) H. Loewenthal et G. Jahn, *Z. Krebsforsch.*, **37**, 1932, p. 439-447.

d'ascites dont la teneur en cellules cancéreuses était évaluée à l'hématimètre de Thoma. Les dilutions étaient faites en sorte que l'on ait un nombre de l'ordre de 10 cellules par centimètre cube. Chaque souris recevait 0,1 cm^3 de suspension soit en moyenne, 1 cellule par animal. Trois expériences indépendantes ont été effectuées sur des lots de souris appartenant aux lignées RIII et XXXIX. Le liquide de dilution était du Dextran-Clin. Pour la troisième expérience (*voir* tableau) il fut ajouté au Dextran 1/10e de son volume de liquide d'ascite débarrassé de ses cellules par une centrifugation de 10 000 t/mn pendant 30 mn et gardé au préalable pendant 15 jours à 0°. Une expérience témoin a montré que ce liquide ne transmet pas le cancer d'Ehrlich et n'interfère pas avec la suspension cellulaire en Dextran. La survie moyenne des 65 souris cancérisées est de l'ordre de 21 jours. Au delà de 36 jours il n'a plus été observé d'ascite nouvelle. Les souris survivantes sont encore, après 60 jours, en parfait état.

Les liquides d'ascite recueillis au cours de ces expériences contiennent des cellules d'Ehrlich typiques et ceux dont la malignité a été contrôlée par inoculation intra-péritonéale à des souris témoins ont tous entraîné une ascite cancéreuse.

Le tableau suivant groupe les résultats obtenus :

Lignée.	Nombre de cellules dans l'ascite initiale.	Nombre moy. de cellules injectées par souris.	Nombre de souris injectées.	Nombre théorique.	Nombre de souris cancérisées.
1	2	3	4	5	6
R III	$1,1.10^7$	1,1	14	8 ± 3	13
R III	1.10^7	1	32	19 ± 4	16
XXXIX	$0,7.10^7$	0,7	58	30 ± 6	36

Nous avons figuré côte à côte, à la colonne 5, les nombres théoriques de réponses positives que l'on devait observer en supposant que chaque souris inoculée reçoit en moyenne une cellule, et, à la colonne 6, les nombres observés.

Nous pouvons conclure, étant donné la concordance entre les résultats obtenus et les résultats théoriquement prévisibles que

1° le liquide d'ascite ne transmet le carcinome d'Ehrlich que s'il contient des cellules malignes;

2° une seule cellule suffit alors pour assurer cette transmission;

3° puisque toutes les ascites développées contenaient des cellules cancéreuses en abondance et puisque l'ascite pure ne produit pas d'épanchement le liquide acellulaire n'apporte pas de substances susceptibles de provoquer un transsudat réactionnel. En d'autres termes, l'ascite apparaît comme

la conséquence directe de la greffe puis du développement des cellules d'Ehrlich.

Ainsi, l'inoculation intrapéritonéale d'une seule cellule, dans nos conditions expérimentales, provoque dans pratiquement tous les cas le développement d'un carcinome ascitique dont les cellules sont semblables à celle qui a été introduite. Sans entrer dans les détails d'un mécanisme actuellement à l'étude, soulignons que ce fait offre des perspectives d'expérimentation quantitative, telles qu'en bactériologie où l'on peut contrôler la survie d'une cellule par son pullulement dans un milieu nutritif approprié.

A 15 h 30 m l'Académie se forme en Comité secret.

COMITÉ SECRET.

La Section de Physique générale, par l'organe de M. le Président remplaçant le Doyen empêché, présente la liste suivante de candidats à la place vacante par le décès de M. *Jean Becquerel* :

En première ligne............	M. **Pierre Auger**
En deuxième ligne, ex-æquo *et par ordre alphabétique*......	Mme **Irène Joliot-Curie** M. **Francis Perrin**
En troisième ligne, ex-æquo *et par ordre alphabétique*......	MM. **Alfred Kastler** **René Lucas** **Marcel Pauthenier**

A ces noms, l'Académie adjoint ceux de MM. **Marcel Laporte** et **Jean Lecomte**.

Les titres de ces candidats sont discutés.

L'élection aura lieu en la prochaine séance.

La séance est levée à 17 h 45 m.

L. B.

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 30 NOVEMBRE 1953.

PRÉSIDENCE DE M. AUGUSTE CHEVALIER.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. le **Président** annonce à l'Académie le décès, survenu à Paris, le 26 novembre, de M. **Emmanuel Leclainche.**

L'allocution nécrologique d'usage sera lue en la prochaine séance par M. **Gaston Ramon.** Après le dépouillement de la Correspondance et les élections inscrites à l'ordre du jour, la séance sera levée en signe de deuil.

M. le **Président** signale que la prochaine séance hebdomadaire aura lieu le mercredi 9 décembre, au lieu du lundi 7, jour de la séance annuelle des prix de l'Académie des sciences morales et politiques.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Influence favorable de l'altitude sur la teneur en rubidium des plantes phanérogames.* Note de MM. **Gabriel Bertrand** et **Didier Bertrand.**

En comparant les résultats de nombreuses analyses de plantes phanérogames, nous avons reconnu l'action très marquée de la proportion d'eau qui existe dans le milieu vital d'une plante sur la teneur de celle-ci en rubidium (¹).

Nous venons de mettre en évidence une intervention écologique analogue et non moins marquée : celle de l'altitude.

Au cours d'excursions dans les Alpes, effectuées dans la seconde moitié du mois de juillet dernier, nous avons récolté une vingtaine d'espèces non encore analysées, à des altitudes comprises entre 1000 et 3 000 m.

Dix espèces de la zone la plus élevée et remarquables par leur nanisme, provenaient du voisinage immédiat des champs de neige qui existaient

---

(¹) *Comptes rendus,* 230, 1950, p. 598 et 1553.

encore à cette période de l'année. Cinq avaient été rencontrées au Lautaret, à environ 2 000 m, ou quelques centaines de mètres plus bas, sur la route qui descend vers la Grave; enfin cinq autres venaient du couvent et du massif de la Grande Chartreuse (entre 900 et 1100 m).

Noms des familles.	Espèces analysées.	Rb en moyenne.	Noms des espèces nouvellement analysées.	Rb trouvé.
			du col de l'Iseran (*environ* 2800 m).	
Caryophyllées..	11	30,1	*Lychnis alpina* Don	76,4
			Gypsophila repens L.	23,1
			soit en moyenne	49,8
Crucifères	26	23,4	*Erysimum pumilum* Gaud	60,2
Saxifragées	2 (*)	12,0	*Saxifraga exarata* Vill	22,8
			Saxifraga moschata Wulf	23,5
			soit en moyenne	23,2
Composées	42	20,9	*Doronicum grandiflorum* L.	81,5
Scrofulariées	14	11,8	*Veronica bellidioides* L.	21,1
			Linaria alpina L.	24,6
			Bartsia alpina L.	13,9
			soit en moyenne	19,9
Boraginées	8	18,8	*Myosotis alpestris* Schmidt	127,0
			du Lautaret de (1000 *à* 2000 m)	
Composées	42	20,9	*Artemisia absinthium* L.	42,6
Gentianées	5 (**)	22,0	*Swertia perennis* L.	21,2
Labiées	25	10,2	*Satureia grandiflora* L.	18,1
			Calamintha Acinos L.	11,5
			Nepeta Nepetella L.	13,3
			soit en moyenne	14,3
			du massif de la Grande Chartreuse	
			(de 900 à 1000 m)	
Ombellifères	14	21,2	*Astrantia major* L.	23,0
			Ægopodium Podagraria L.	25,8
			soit en moyenne	24,4
Valérianées	2 (***)	10,4	*Valeriana sambucifolia* Mikan	27,8
Gentianées	5	22,0	*Gentiana lutea* L.	55,5
Joncacées	5	22,2	*Luzula nivea* (L.) D. C.	56,6

(*) *Saxifraga granulata* L. et *Saxif. sponhemica* Gml avec respectivement 16,0 et 7,9 mg de Rb par kilogramme sec.

(**) Dont une espèce de montagne *Gentiana acaulis* G. G. et une espèce aquatique *Lymnanthemum peltatum* Gml avec des teneurs respectives en Rb de 44,1 et 21,4 mg par kilogramme sec.

(***) *Valeriana officinalis* L. et *Valer. Phu* L. avec respectivement 3,6 et 17,2 mg de Rb par kilogramme sec.

Toutes ces espèces avaient été récoltées en bon état, au début de la floraison. On a pris soin de ne pas les souiller de particules de terre en les tirant de leur place. Comme pour toutes les plantes analysées par nous

jusqu'ici, il n'a été conservé pour le dosage du rubidium que la partie aérienne, séparée des racines par section du collet. Le soir même des excursions, on a complété le nettoyage des échantillons au pinceau, puis on les a divisés en tronçons de 1 à 2 cm que l'on a mis à sécher. L'identification spécifique de ces plantes, en général peu fréquentes, a été assurée par M. Jovet et M. Fargeas du Muséum d'Histoire naturelle.

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau ci-dessus, divisé en deux colonnes : celle de droite consacrée aux nouvelles analyses, celle de gauche rappelant les teneurs moyennes en rubidium des familles correspondantes, trouvées au cours de nos recherches antérieures (2). Dans ce tableau les teneurs en rubidium sont exprimées en milligrammes de métal alcalin par kilogramme de plante séchée à l'étuve à 105° C.

La comparaison des deux séries de résultats est très significative : les espèces récoltées dans la zone des Alpes de 1000 à 3 000 m d'altitude présentent, d'une manière générale et famille par famille, une teneur en rubidium nettement plus élevée que la moyenne des plantes des familles correspondantes que nous avons étudiées antérieurement.

Le cas de *Swertia perennis*, récoltée au Lautaret, ne peut pas être opposé à cette conclusion. La moyenne des espèces de la famille des Gentianées antérieurement analysée résulte, en effet, du rapprochement de cinq espèces seulement dont, coïncidence rare, une était une plante aquatique, par conséquent riche en rubidium, et l'autre une plante de montagne, récoltée au mont Salève (sommet 1380 m). D'après les faits exposés aujourd'hui, nous sommes donc plutôt en présence d'un exemple de plus, celui de *Gentiana acaulis*, de l'influence favorable de l'altitude sur la teneur des plantes en rubidium.

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Sur les fonctions hypergéométriques.* Note (*) de M. **Niels Erik Nørlund**.

Considérons l'équation différentielle

$$z^n(1-z)\frac{d^n y}{dz^n}+\sum_{s=0}^{n-1}(A_s-B_s z)z^s\frac{d^s y}{dz^s}=0. \tag{1}$$

Elle admet trois points singuliers 0, 1 et ∞. En posant $\vartheta y = z(dy/dz)$ elle peut aussi s'écrire sous la forme

$$(\vartheta-\gamma_1)(\vartheta-\gamma_2)\dots(\vartheta-\gamma_n)y-z(\vartheta+\alpha_1)(\vartheta+\alpha_2)(\vartheta+\alpha_n)y=0, \tag{2}$$

(2) *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 343.

(*) Séance du 23 novembre 1953.

L'équation dépend donc de $2n$ paramètres $\alpha_1, \alpha_2, \ldots, \alpha_n$ et $\gamma_1, \gamma_2, \ldots, \gamma_n$. É. Goursat a démontré que cette équation admet n solutions linéairement indépendantes qui pour $|z| < 1$ se représentent par les séries hypergéométriques

$$(3)\qquad y_i = z^{\gamma_i} \sum_{\nu=0}^{\infty} z^{\nu} \prod_{s=1}^{n} \frac{\Gamma(\alpha_s + \gamma_i + \nu)}{\Gamma(\gamma_i - \gamma_s + 1 + \nu)} \qquad (i = 1, 2, \ldots, n)$$

pourvu qu'aucune des différences $\gamma_i - \gamma_s$ ne soit un entier ou zéro. Au voisinage du point $z = 1$ l'équation admet en général une solution non holomorphe et toujours $n - 1$ solutions holomorphes. Nous allons considérer ces dernières. Elles se représentent d'une manière très simple par des séries de polynomes hypergéométriques. En effet, la série

$$(4)\quad y_{1,2} = C z^{\gamma_1} \sum_{\nu=0}^{\infty} \frac{(\alpha_1 + \gamma_1)_\nu (\alpha_2 + \gamma_1)_\nu}{\nu!\,(\alpha_1 + \alpha_2 + \gamma_1 + \gamma_2)_\nu} F\left(\begin{matrix} -\nu, & \alpha_3 + \gamma_1, & \alpha_4 + \gamma_1, & \ldots, & \alpha_n + \gamma_1 \\ & \gamma_1 - \gamma_3 + 1, & \gamma_1 - \gamma_4 + 1, & \ldots, & \gamma_1 - \gamma_n + 1 \end{matrix} \middle| z\right)$$

où $(\alpha)_\nu = \alpha(\alpha + 1) \ldots (\alpha + \nu - 1)$, converge dans le cercle $|z - 1| < 1$, pourvu que $\mathfrak{R}(\alpha_s + \gamma_2) > 0$, $s = 3, 4, \ldots, n$, et elle représente une solution holomorphe dans ce cercle. Pour la constante C nous prenons l'expression suivante

$$C = \frac{\Gamma(\alpha_1 + \gamma_2)\Gamma(\alpha_2 + \gamma_2)}{\Gamma(\alpha_1 + \alpha_2 + \gamma_1 + \gamma_2)} \frac{\prod_{s=1}^{n} \Gamma(\alpha_s + \gamma_1)}{\prod_{s=3}^{n} \Gamma(\gamma_1 - \gamma_s + 1)}.$$

Cette même solution se représente encore par la série de polynomes suivante

$$(5)\quad y_{1,2} = c z^{\gamma_1} \sum_{\nu=0}^{\infty} \frac{(\gamma_1 - \gamma_2 + 1)_\nu}{\nu!\,(\alpha_1 + \gamma_1 + \nu)} F\left(\begin{matrix} -\nu, & \alpha_2 + \gamma_1, & \alpha_3 + \gamma_1, & \ldots, & \alpha_n + \gamma_1 \\ & \gamma_1 - \gamma_2 + 1, & \gamma_1 - \gamma_3 + 1, & \ldots, & \gamma_1 - \gamma_n + 1 \end{matrix} \middle| z\right)$$

convergente pour $|z - 1| < 1$ et $\mathfrak{R}(\alpha_s + \gamma_2) > 0$, $s = 2, 3, \ldots, n$. La constante c a ici la valeur

$$c = \Gamma(\alpha_1 + \gamma_2) \frac{\prod_{s=2}^{n} \Gamma(\alpha_s + \gamma_1)}{\prod_{s=3}^{n} \Gamma(\gamma_1 - \gamma_s + 1)}.$$

Enfin on aura

$$(6)\quad y_{1,2} = K z^{\gamma_1} \sum_{\nu=0}^{\infty} \frac{(\gamma_1 - \gamma_2 + 1)_\nu}{(\nu + 1)!} F\left(\begin{matrix} -\nu, & \alpha_1 + \gamma_1, & \alpha_2 + \gamma_1, & \ldots, & \alpha_n + \gamma_1 \\ 1, & \gamma_1 - \gamma_2 + 1, & \gamma_1 - \gamma_3 + 1, & \ldots, & \gamma_1 - \gamma_n + 1 \end{matrix} \middle| z\right),$$

où

$$K = \frac{\pi(\gamma_1 - \gamma_2)}{\sin \pi(\gamma_1 - \gamma_2)} \prod_{s=1}^{n} \frac{\Gamma(\alpha_s + \gamma_1)}{\Gamma(\gamma_1 - \gamma_s + 1)},$$

et la série (6) converge si $|z-1|<1$ et $\Re(\alpha_s+\gamma_2)>0$, $s=1, 2, \ldots, n$. Il en résulte que $y_{1,2}$ est symétrique en $\alpha_1, \alpha_2, \ldots, \alpha_n$. Par conséquent les séries (4) et (5) ne changent pas de valeur si l'on permute les α_s. La solution $y_{1,2}$ est aussi symétrique en γ_1 et γ_2. En permutant γ_1 et γ_2 dans les séries (4), (5) et (6) on obtient des nouvelles séries qui représentent la même solution. Si dans $y_{1,2}$ on permute γ_1 et γ_2 avec γ_i et γ_j $i \gtrless j$ on obtient une nouvelle solution que nous désignerons par $y_{i,j}(i, j=1, 2, \ldots, n)$ et qui est encore holomorphe pour $|z-1|<1$.

Entre ces solutions il y a des relations linéaires de la forme

$$\sin\pi(\gamma_h-\gamma_i)y_{h,i}+\sin\pi(\gamma_i-\gamma_j)y_{i,j}+\sin\pi(\gamma_j-\gamma_h)y_{j,h}=0$$

mais les solutions $y_{i,j}$ $j=1, 2, \ldots i-1, i+1, \ldots n$ sont linéairement indépendantes et elles forment un système fondamental avec la solution non holomorphe au point $z=1$. La solution $y_{i,j}$ holomorphe pour $|z-1|<1$ s'exprime par les séries hypergéométriques (3) de la manière suivante

$$y_j-y_i=\frac{\sin\pi(\gamma_i-\gamma_j)}{\pi}y_{i,j}.$$

L'équation (2) ne change pas si l'on remplace z par $1/z$ en même temps qu'on permute les α_s et γ_s. En effectuant cette permutation dans la série (3) on obtient une nouvelle série hypergéométrique $\bar{y}_i$ convergente pour $|z|>1$ et satisfaisant à l'équation (2). De même en remplaçant z par $1/z$ et en permutant les α_s et γ_s dans $y_{i,j}$ on obtient une nouvelle solution $\bar{y}_{i,j}$ holomorphe au $z=1$. Cette solution se représente par des séries de polynomes convergentes dans le demi-plan $\Re(z)>1/2$. Entre ces dernières solutions on a la relation suivante

$$\bar{y}_j-\bar{y}_i=\frac{\sin\pi(\alpha_i-\alpha_j)}{\pi}\bar{y}_{i,j}.$$

M. le **Secrétaire perpétuel** dépose sur le Bureau de l'Académie une Médaille à l'effigie de M. **Pierre-Paul Grassé**, gravée par Muller.

M. **Eugène Darmois** fait hommage à l'Académie d'un Ouvrage de M. **Paul Walden** intitulé : *Histoire de la Chimie*, qu'il a traduite et préfacée.

ÉLECTIONS.

L'Académie procède par la voie du scrutin à l'élection d'un Membre de la Section de Physique générale en remplacement de M. *Jean Becquerel*, décédé.

Le nombre de votants étant 67, le scrutin donne les résultats suivants :

	Nombre de suffrages.	
	1er tour	2e tour
M. Francis Perrin	27	47
M. Marcel Pauthenier	13	12
Mme Irène Joliot-Curie	10	1
M. Jean Lecomte	9	5
M. Marcel Laporte	3	2
M. Alfred Kastler	2	
M. René Lucas	1	
Bulletins blancs	2	

M. **Francis Perrin**, ayant obtenu la majorité des suffrages, est proclamé élu. Son élection sera soumise à l'approbation du Gouvernement de la République.

Par la majorité absolue des suffrages, M. **Manne Siegbahn** est élu Associé étranger en remplacement de M. *Serge Winogradsky*, décédé.

CORRESPONDANCE.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° *Harald Bohr. Collected mathematical Works*, in three volumes. III. *Almost periodic functions continued Linear congruences. Diophantine approximations. Function theory. Addition of convex curves. Other papers. Encyclopædia article. Supplements.*

2° *Glasgow University Calendar* 1953-1954.

3° Ray Society. *British Spiders*, by G. H. Locket and A. F. Millidge. Vol. II.

4° Comissâo reguladora de comércio de Arroz (Lisboa). *O Arroz* (*Estudo Botânico*), por João de Carvalho e Vasconcellos.

5° Université de Paris. *Les Conférences du Palais de la Découverte*. Série A, n° 185. Série D, n° 24.

6° Pierre A. G. Vassal. *Répartition et morphologie du système pileux suivant les types humains. — Études de quelques asymétries fonctionnelles. — Enquête anthropologique dans le Département des Hautes-Alpes : résultats préliminaires.*

7° Marc-Étienne Ficatier et Pierre Vassal. *Les Lapons du Finnmark. Essai de Géographie humaine et de Psychologie des Peuples.*

8° Service géologique du Maroc. *Notes et Mémoires*, n° 72 *bis* : *Carte géolo-*

gique provisoire des environs de Casablanca au 1/200 000e, et *Notice explicative*, par Georges Lecointre et Marcel Gigout. — *Carte géologique d'exploration du territoire autonome du Tadla*, par Jacques Bourcart. — *Feuille Hammada du Guir au* 500 000e, par Georges Choubert.

ALGÈBRE. — *Sur les demi-groupes ne contenant pas d'élément idempotent.* Note de Mlle **Marianne Teissier**, présentée par M. Jacques Hadamard.

1. *Étude des applications homomorphes d'un demi-groupe admettant la division à gauche et ne contenant pas d'élément idempotent sur un demi-groupe contenant au moins un idempotent.* Le demi-groupe image D', qui admet nécessairement la division à gauche, a alors une structure connue (1). Rappelons que l'idempotent e' est élément-unité ou groupe $e'D'$, et que le quotient à gauche dans D' est unique.

Théorème. — *Étant donné un demi-groupe* D *admettant la division à gauche et n'ayant pas d'élément idempotent, pour qu'il existe un demi-groupe avec idempotent homomorphe à* D *il faut et il suffit que* D *contienne un sous-demi-groupe* E *unitaire à droite* (2) *et vérifiant* $ea\mathrm{E} \subseteq \mathrm{E}a$ *pour tout* $ea \in \mathrm{ED}$. E *est une classe dans cet homomorphisme.*

Lemme. — *Soit* D *un demi-groupe admettant la division à gauche,* S *un sous-demi-groupe de* D *admettant également la division à gauche; pour tout* $a, b \in \mathrm{D}$, *deux ensembles* $\mathrm{S}a$, $\mathrm{S}b$ *distincts sont disjoints.* En effet $\mathrm{S}a \cap \mathrm{S}b \neq \emptyset \rightarrow \exists\, s_1, s_2 \in \mathrm{S} : s_1 a = s_2 b$; mais S admettant la division à gauche, $\mathrm{S}s_1 = \mathrm{S}s_2 = \mathrm{S}$, d'où $\mathrm{S}s_1 a = \mathrm{S}s_2 b = \mathrm{S}a = \mathrm{S}b$.

1° Soit D un demi-groupe avec division à gauche et sans idempoteut; supposons qu'il existe un demi-groupe D', homomorphe à D, et contenant un idempotent e'. L'ensemble des éléments de D s'appliquant sur e' est un *sous-demi-groupe unitaire* E *à droite de* D. (Il en résulte en particulier que la division à gauche est possible dans D.)

En effet E est un sous-demi-groupe : si $e_1 \rightarrow e'$, $e_2 \rightarrow e'$, $e_1 e_2 \rightarrow e'^2 = e'$; E est unitaire à droite : si $e_1 \rightarrow e'$, $e_2 \rightarrow e'$, il existe x vérifiant $xe_2 = e_1$; son image x' vérifie $x'e' = e'$, donc $x' = e'$. Pour chaque $a \in \mathrm{D}$, les éléments de $\mathrm{E}a$ s'appliquant sur un même élément de $e'D'$ que nous appellerons $a' = e'a'$.

2° Réciproquement, deux éléments de D qui ont même image dans $e'D'$ appartiennent au même sous-ensemble $\mathrm{E}a$. En effet, soit $ea \in \mathrm{E}a$; $ea \rightarrow a' = e'a'$. Supposons $x \rightarrow a'$. $\exists\, y \in \mathrm{D} : x = yea$. Dans l'homomorphisme $y \rightarrow y'$. et $x = yea \rightarrow a' = y'a'$, d'où $y' = e'$. Donc $y \in \mathrm{E}$ et $x \in \mathrm{E}a$. Il en résulte que

(1) A. H. Clifford, *American Journal of Math.*, 70, 1948, p. 521-525.

(2) Un complexe U est dit unitaire à droite si $\mathrm{U} \in \mathrm{U}$, $xu \in \mathrm{U} \rightarrow x \in \mathrm{U}$ (*cf.* P. Dubreil, *Algèbre*, p. 158).

pour tout élément $ea \in \mathrm{ED}$, on a nécessairement $ea\mathrm{E} \in \mathrm{E}a$; en effet pour tout $eae \in ea\mathrm{E}$, $eae \rightarrow e'a'e' = e'a' = a'$, donc $eae \in \mathrm{E}a$, et $ea\mathrm{E} \subseteq \mathrm{E}a$.

3° *Si* E *est un sous-demi-groupe avec division à gauche du demi-groupe avec division à gauche* D, *et si de plus* $ea\mathrm{E} \subseteq \mathrm{E}a$ *pour tout* $ea \in \mathrm{ED}$, *les ensembles* $\mathrm{E}a$ (*que nous appellerons* classes) *forment un groupe*. En effet : $\mathrm{E}a\mathrm{E}b = \mathrm{E}ea\mathrm{E}b \subseteq \mathrm{E}ab$. Donc $\mathrm{E}a\mathrm{E}b = \mathrm{E}ab$ d'après le lemme. E est classe-unité bilatère : $\mathrm{E} \times \mathrm{E}a = \mathrm{E}a$, $\mathrm{E}a\mathrm{E} = \mathrm{E}ea\mathrm{E} \subseteq \mathrm{E}a$, donc $\mathrm{E}a\mathrm{E} = \mathrm{E}a$. Étant donné a, $\exists a^\star$ tel que $a^\star a = e$ ($e \in \mathrm{E}$). Donc $\mathrm{E}a^\star\mathrm{E}a = \mathrm{E}a^\star a = \mathrm{E}$.

4° Si les hypothèses sont les mêmes que dans 3° et si de plus E est *unitaire à droite*, $x\mathrm{D} \cap \mathrm{ED} \neq \emptyset \rightarrow x \in \mathrm{ED}$. Soient en effet $y, a \in \mathrm{D}$, $e \in \mathrm{E}$: $xy = ea$; $ea \in \mathrm{E}a$; comme il existe une classe $\mathrm{E}a^\star$ telle que $\mathrm{E}a\mathrm{E}a^\star = \mathrm{E}$, $\exists z \in \mathrm{ED}$: $xyz = e \in \mathrm{E}$; Or $\exists t \in \mathrm{D}$: $tx = x$, donc $te = e$. Comme E est unitaire à droite $t \in \mathrm{E}$, et $tx = x \in \mathrm{ED}$.

5° Sous les hypothèses de 4°. Il existe une équivalence régulière dans laquelle E est une classe. En effet $x\mathrm{E} \cap \mathrm{E} \neq \emptyset \rightarrow x\mathrm{E} \subseteq \mathrm{E}$ (E étant unitaire à droite); $\mathrm{E}y \cap \mathrm{E} \neq \emptyset \rightarrow \mathrm{E}y = \mathrm{E}$ (d'après le lemme); $x\mathrm{E}y \cap \mathrm{E} \neq \emptyset \rightarrow x\mathrm{E}y \subseteq \mathrm{E}$; en effet $x\mathrm{E}y \cap \mathrm{E} \neq \emptyset \rightarrow x\mathrm{D} \cap \mathrm{ED} \neq \emptyset$ donc $x \in \mathrm{ED}$ d'après 4° Donc $x = ex_1$ et $x\mathrm{E}y = ex_1\mathrm{E}y \subseteq \mathrm{E}xy$. Par conséquent $\mathrm{E}xy \cap \mathrm{E} \neq \emptyset$, d'où $\mathrm{E}xy = \mathrm{E}$ et $x\mathrm{E}y \subseteq \mathrm{E}$. Il en résulte ([3]) qu'il existe au moins une équivalence régulière dans laquelle E est une classe.

2. *Étude des demis-groupes ayant des idéaux minimaux qui ne contiennent pas d'élément idempotent.* — On sait que, si un demi-groupe contient un idéal à gauche minimal qui possède au moins un élément idempotent, tous les idéaux à gauche contenu dans ce demi-groupe sont des *demi-groupes isomorphes* ([1]). Nous allons montrer qu'il n'en est pas nécessairement ainsi dans le cas envisagé. Pour cela, il suffit de se borner au cas d'un demi-groupe contenant deux idéaux à gauche minimaux dont il est la réunion, c'est-à-dire un demi-groupe formé par la réunion de deux demi-groupes G_1 et G_2 vérifiant :

$$(\alpha) \qquad \alpha_1 \in G_1 \rightarrow G_1\alpha_1 = G_2\alpha_1 = G_1, \qquad \alpha_2 \in G_2 \rightarrow G_1\alpha_2 = G_2\alpha_2 = G_2$$

Construisons un tel demi-groupe : pour cela donnons-nous un ensemble $\mathcal{E}$ dénombrable dans lequel on fait deux partitions distinctes en classes disjointes, soient $\mathcal{R}_1$ et $\mathcal{R}_2$ et posons $\mathcal{R} = \mathcal{R}_1 \cap \mathcal{R}_2$. Supposons qu'il existe au moins une suite infinie $\mathcal{S}$ de classes mod $\mathcal{R}$ telles que deux quelconque d'entre elles ne soient congrues ni mod $\mathcal{R}_1$ ni mod $\mathcal{R}_2$ (pour cela, il faut et il suffit que $\mathcal{E}$ ne soit pas la réunion d'un nombre fini de classes mod $\mathcal{R}_1$ et d'un nombre fini de classes mod $\mathcal{R}_2$). Désignons par G_1 l'ensemble de *toutes* les applications α_1 de $\mathcal{E}$ dans lui-même vérifiant les conditions suivantes : 1° si $x \equiv y$ ($\mathcal{R}_1$), $\alpha_1(x) = \alpha_1(y)$; 2° la correspondance entre la classe mod $\mathcal{R}_1$ contenant x et la classe mod $\mathcal{R}_1$ contenant $\alpha_1(x)$ est biunivoque; 3° les classes mod $\mathcal{R}_1$

([3]) M. Teissier, *Comptes rendus*, **232**, 1951, p. 1987.

contenant les $\alpha_1(x)$ décrivent, pour α_1 donné, une partie $\mathcal{S}'$ d'une suite $\mathcal{S}$ telle que $\mathcal{S}-\mathcal{S}'$ contienne une infinité de classes. Si l'on appelle G_2 l'ensemble des applications α_2 définies de la même façon que les α_1, mais en remplaçant $\mathcal{R}_1$ par $\mathcal{R}_2$, un raisonnement analogue à celui qui a été employé pour le « demi-groupe de Baer et Lévi généralisé » ([4]) montre que les relations ($\mathcal{A}$) sont vérifiées.

G_1 et G_2 ne sont pas nécessairement des demi-groupes isomorphes; pour le montrer, prenons le cas particulier suivant : pour $\mathcal{R}_1$ au moins une classe contient plus d'un élément; pour $\mathcal{R}_2$ chaque classe contient un seul élément. Les α_1 sont les applications de $\mathcal{E}$ dans lui-même vérifiant 1°, 2° et 3° (3° s'exprime ici plus simplement : il existe une infinité de classes mod $\mathcal{R}_1$ ne contenant aucune image). Les α_2 sont les applications de $\mathcal{E}$ dans lui-même pour lesquelles deux éléments de $\mathcal{E}$ distincts ont des images dans des classes distinctes mod $\mathcal{R}_1$, le nombre de classes ne contenant aucune image étant infini. G_1 et G_2 ne sont pas isomorphes, la règle de simplification étant valable dans G_2 et non dans G_1.

ALGÈBRE. — *Problèmes d'extension concernant les* N-*groupes; inversion de la formule de Hausdorff.* Note de M. **Michel Lazard**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

Certains problèmes d'extension et de prolongement, classiques dans le cas des groupes abéliens, sont résolus pour des groupes nilpotents et des N-groupes vérifiant des conditions appropriées. Les résultats obtenus s'appliquent à l'étude de groupes définissables par la formule de Hausdorff. Les démonstrations seront prochainement publiées.

A. *Définitions et notations.* — P désignant un ensemble de nombres premiers, n un entier positif, on exprimera par n/P le fait que tous les facteurs premiers de n appartiennent à P.

Les groupes seront notés multiplicativement, leur unité représentée par 1.

Un groupe G sera dit *sans* P-*torsion* si $x \in G$, n/P et $x^n = 1$ impliquent $x = 1$; resp. P-*divisible* si $x \in G$, n/P impliquent qu'il existe $y \in G$ avec $y^n = x$; resp. *de* P-*torsion* si $x \in G$ implique qu'il existe n avec n/P et $x^n = 1$.

Une *suite de sous-groupes* (H_i) dans G sera toujours une suite décroissante commençant à G : $H_1 = G \supset H_2 \supset \ldots \supset H_i \supset H_{i+1} \supset \ldots$ Nous dirons que (H_i) est une suite *finie* si $H_i = (1)$ à partir d'une certaine valeur de i; resp. une suite *séparante* si $\bigcap_i H_i = (1)$. Nous dirons que (H_i) est une suite *centrale* si $x \in G$, $y \in H_i$ impliquent $xyx^{-1}y^{-1} \in H_{i+1}$ (pour tout i); resp. une N-*suite* si $x \in H_i$, $y \in H_j$ impliquent $xyx^{-1}y^{-1} \in H_{i+j}$ (pour tous i, j).

([4]) M. Teissier, *Comptes rendus*, **236**, 1953, p. 1120.

Étant donné une suite séparante de sous-groupes invariants (H_i) dans G, nous dirons que G est (H_i)-complet s'il est complet pour la topologie obtenue en prenant (H_i) comme système fondamental de voisinages de 1, que nous appellerons la (H_i)-topologie de G.

(P_i) désignera une suite d'ensembles de nombres premiers vérifiant $P_1 \subset P_2 \subset \ldots P_i \subset P_{i+1} \subset \ldots$; (U_i) désignera la suite (P_i) particulière où U_i est l'ensemble des nombres premiers au plus égaux à i (U_1 est l'ensemble vide).

B. Théorème I. — *Soient* G *et* H *deux groupes,* (K_i) *et* (L_i) *des suites centrales dans* G *et* H *respectivement;* G' *un sous-groupe de* G, f *un homomorphisme de* G' *dans* H. *On suppose que* H *est* (L_i)*-complet et que, pour tout* i : $f(G' \cap K_i) \subset L_i$; $K_i/(K_i \cap G')K_{i+1}$ *est un groupe de* P_i*-torsion;* L_i/L_{i+1} *est* P_i*-divisible et sans* P_i*-torsion. Alors il existe un homomorphisme* g *et un seul de* G *dans* H *qui prolonge* f *et qui vérifie* $g(K_i) \subset L_i$ *pour tout* i.

Théorème II. — *Soit* G *un groupe,* (H_i) *une suite centrale (resp.* N*-suite) séparante dans* G *telle que* K_i/K_{i+1} *soit sans* P_i*-torsion pour tout* i. *Alors on peut construire un groupe* $\overline{G}$ *contenant* G *et une suite centrale (resp.* N*-suite) séparante* $(\overline{K}_i)$ *dans* $\overline{G}$, *tels que* $\overline{G}$ *soit* $(\overline{K}_i)$*-complet et que les conditions suivantes soient vérifiées pour tout* i : $K_i = \overline{K}_i \cap G$; $\overline{K}_i/\overline{K}_{i+1}$ *est* P_i*-divisible et sans* P_i*-torsion;* $\overline{K}_i/K_i\overline{K}_{i+1}$ *est un groupe de* P_i*-torsion.* $\overline{G}$ *et* $(\overline{K}_i)$ *sont déterminés à un isomorphisme canonique près conservant les éléments de* G.

Théorème III. — *Soient* G *un groupe,* (H_i) *une suite centrale (resp.* N*-suite) finie dans* G. *La condition nécessaire et suffisante pour qu'il existe une suite centrale (resp.* N*-suite) finie* (K_i) *dans* G *telle que, pour tout* i, $K_i \supset H_i$ *et que* K_i/K_{i+1} *soit sans* P_i*-torsion est que* H_i *soit sans* P_i*-torsion (pour tout* i*).*

C. Théorème IV. — *Soient* G *un groupe,* (H_i) *une suite centrale séparante dans* G. *On suppose que* G *est* (H_i)*-complet et que, pour tout* i, H_i/H_{i+1} *est* U_i*-divisible et sans* U_i*-torsion. Alors, étant donnés deux éléments quelconques* x *et* y *de* G, *il existe une suite* (a_i) *d'éléments de* G *et une seule telle que* $a_i \in H_i$ *pour tout* i, *et que* $x^t y^t = a_1^t a_2^{t^2} \ldots a_i^{t^i} \ldots$ *pour tout entier* t, *le produit convergeant au sens de la* (H_i)*-topologie. Si l'on pose* $x + y = a_1$, $[x, y] = a_2^2$, *on définit sur* G *une structure d'*anneau de Lie, *et l'on peut reconstruire la structure de groupe sur* G *au moyen de la formule de Hausdorff, en convenant de choisir dans* H_i *les termes de degré total* i *de cette formule (pour tout* i*)* [1].

Le théorème IV conduit, lorsqu'il est applicable, à des structures *caractéristiques* d'anneau de Lie dans le cas des N-*groupes de torsion* et des N-*groupes sans* N-*torsion* (c'est-à-dire possédant une suite centrale séparante dont les quotients soient sans torsion). Cela n'est pas vrai dans le cas général, comme

---

(1) Une définition plus constructive de $x + y$ et de $[x, y]$ est obtenue au moyen des formules d'inversion de la formule de Hausdorff, signalées dans une Note antérieure (*Comptes rendus*, 236, 1953, p. 36).

le montre un contre-exemple. J'ignore actuellement si deux structures d'anneau de Lie définies sur un même groupe G par le procédé du théorème IV sont toujours transformées l'une en l'autre par un automorphisme du groupe G.

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Sur l'étude des noyaux primaires et sur un théorème de divisibilité des fonctions entières de n variables.* Note de M. **Pierre Lelong**, présentée par M. Paul Montel.

Une méthode précédente (¹) conduit à représenter une fonction entière de n variables ayant des zéros donnés W^{n-1} à partir de potentiels de noyaux primaires dont on donne des majorations précises. Si W^{n-1} a une indicatrice de croissance d'ordre fini, toute fonction entière nulle sur W^{n-1} est divisible par une fonction entière du même ordre déduite d'un potentiel de noyaux primaires.

Soit $\{U_i, f_i(z)\}$ une variété analytique complexe W^{n-1} définie localement, ou donnée de Cousin dans un domaine D, constituée par un recouvrement de D par des domaines U_i et des fonctions $f_i(z_1, \ldots, z_n) = f_i(z)$ holomorphes dans U_i, $f_i f_j^{-1}$ étant holomorphe dans $U_i \cap U_j$. On note $V^{i,\alpha}$ la dérivée de V par rapport à z_i, $\bar{z}_\alpha$; on désigne par $\omega(V)$ et l'on donne le sens d'un courant à la forme $\omega(V) = i\pi^{-1}\Sigma_{p,\alpha} V^{p,\alpha}\, dz_p \wedge d\bar{z}_\alpha$ associée à une fonction plurisousharmonique V; on note $|a - z|$ la distance de $a = (a_k)$, $z = (z_k)$ dans l'espace $C^n(z_k)$.

Proposition 1. — *Une donnée $\{U_i, f_i\}$ de zéros dans un domaine D y définit un courant ω qui vaut $\omega_i = \omega[\log|f_i(z)|]$ sur chaque domaine U_i.*

On a en effet $\omega_i = \omega_j$ sur $U_i \cap U_j$. A partir de ω on définit l'aire (²) $d\sigma$ de W^{n-1}, comme mesure de Radon positive, par le courant

$$d\sigma = \omega \wedge \beta_{n-1} = k_n\, d\mu, \qquad k_n = 2\pi^{n-1}[(n-2)!]^{-1}.$$

Proposition 2. — *Soit $d\sigma$ l'aire d'une donnée W^{n-1} de zéros sur le domaine compact Δ. La forme*

$$\omega[I^\Delta(z)] = \omega\left\{\int_\Delta d\sigma(a)\,|a-z|^{2-2n}\right\} = \frac{i}{\pi}\Sigma_{p,\alpha} A_{p,\alpha}\, dz_p \wedge d\bar{z}_\alpha$$

a pour coefficients $A_{p,\alpha}$ des fonctions harmoniques dans l'intérieur de $\Delta - W^{n-1}$ qui se prolongent comme fonctions harmoniques régulières sur l'intérieur de Δ.

Définition. — *Nous dirons qu'une donnée W^{n-1} de zéros dans C^n est d'ordre fini λ si $\mu(t) = k_n^{-1}\sigma(t)$ étant la mesure portée par la boule $B(0, t)$ de centre l'origine, de rayon t, l'indicatrice définie par $\nu(t) = (2n-2)\mu(t)t^{2-2n}$ si $n \geq 2$, par $\nu(t) = \mu(t)$ si $n = 1$, satisfait à $\limsup_{t=\infty}[\log\nu(t)/\log t] = \lambda$.*

(¹) *Cf.* P. Lelong, *Comptes rendus*, **237**, 1953, p. 691 (Note A) et **237**, 1953, p. 865 (Note B).

(²) *Cf.* P. Lelong, Note citée A et *Ann. Éc. Norm. Sup.*, **67**, 1950, p. 393-419.

DÉFINITION. — *On appelle noyau primaire de genre l'entier* $q \geqq 0$, *de la dimension complexe n, la fonction définie pour* $|a| \neq 0$, $z \neq a$, *par*

$$(1)\qquad e_n(a, z, q) = -|a-z|^{2-2n} + \sum_{k=0}^{k=q} P_k(z_i, \bar{z}_\alpha; a)$$

obtenue, au signe près (³), *par suppression, dans le développement du noyau* $|a-z|^{2-2n}$ *en série de polynomes homogènes des* $(z_i, \bar{z}_\alpha)$, *des termes de degré q au plus.*

THÉORÈME. — 1° *Si la donnée de zéros* W^{n-1} *dans* C^n *ne contient pas l'origine et a une indicatrice* $\nu(t)$ *d'ordre fini* λ, *il existe une fonction entière* F *d'ordre* λ *dont* W^{n-1} *est la variété* $F = 0$; *elle est définie par*

$$(A)\qquad \begin{cases} \log|F(z)| = k_n^{-1} I_q(z) = k_n^{-1}\displaystyle\int d\sigma(a) e_n(a, z, q), \\ \log F(z) = 2k_n^{-1}\displaystyle\int d\sigma(a) \int_{0z} d_z e_n(a, z, q) + \log F(0); \end{cases}$$

où Oz *est un chemin sur* $C^n - W^{n-1}$; d_z *est la différentielle par rapport aux* z_i *seuls;* $q = E(\lambda) \geqq 0$ *est la partie entière de* λ;

2° *Plus précisément on a*

$$(2)\qquad \log|F(z)| \leqq A(n, q)\left[\nu(r\tau^{-1}) + r^q \int_0^r \frac{\nu(t)\,dt}{t^{q+1}} + r^{q+1}\int_r^\infty \frac{\nu(t)\,dt}{t^{q+2}}\right] = K(r),$$

où $r = |z| = \left[\Sigma_i z_i \bar{z}_i\right]^{\frac{1}{2}}$, $\tau = [(q+2n-2)(q+2n-1)]^{2n-2}$; $A(n, q)$ *est un polynome de degré* $2n$ *au plus en* q.

3° *Toute fonction entière nulle sur* W^{n-1} *est divisible par* F.

La démonstration sera donnée ailleurs en détails; elle comporte une étude précise du noyau primaire $e_n(a, z, q)$.

PROPOSITION 3. — 1° *Pour* $|z| = r \leqq |a|\tau$, *on a*

$$|e_n(a, z, q)| \leqq e(q+2n-1)^{2n}|a|^{-(2n+q-1)} r^{q+1}.$$

2° *Pour* $|z| = r \geqq |a|\tau$, *on a*

$$e_n(a, z, q) \leqq e(q+2n-2)^{2n-1}(e^{2n-2}-1)(2n-2)^{-1}|a|^{-(2n+q-2)} r^q.$$

On montre après une régularisation convenable

$$A_{p,\alpha}(z) = \int A_{p,\alpha}(z+u)\varphi_r(u)\,d\tau,$$

(³) On a modifié le signe adopté dans la Note B pour le noyau primaire afin de faciliter la comparaison avec le cas $n=1$; on remarquera : 1° $e_1(a, z, q) = \log|E(z/a, q)|$ où $E(u, q)$ est le facteur primaire de Weierstrass; 2° pour $n \geqq 2$, $e_n(a, z, q)$ est fonction sousharmonique de z, mais n'est plus fonction plurisousharmonique de z; 3° le passage du cas général au cas $n=1$ permet d'en retrouver les résultats connus mais exige quelques précautions en ce qui concerne les coefficients fonctions de q et de n.

[φ_r noyau dérivable ne dépendant que de $|u|$, nul en dehors de $2^{-1}kr < |u| < kr$, $k=(q+2n-1)^{-1}$] que les coefficients $A_{p,\alpha}$ de la forme différentielle

$$\omega\left[\int d\sigma(a)\, e_n(a,\, z,\, q)\right] = \omega[I_q(z)]$$

se réduisent à des polynomes harmoniques de degré $p \leqq \sup(0,\, \lambda - 2)$. Ils sont donc identiquement nuls. On pose alors $\log|F(z)| = I_q(z)$; $F(z)$ est une fonction holomorphe uniforme car on a pour un cycle K^1 frontière d'une chaîne $K^2 \subset (U_s - W^{n-1})$,

$$\int_{K^1} 2\, d_z(+I) = -2\pi i \int_{K^2} \omega\{\log|f_s(z)|\} = -2\pi i N,$$

N étant un entier.

Remarques. — 1° Pour tout entier $q \geqq E(\lambda)$, la forme $\omega\left\{\int d\sigma(a) e_n(a,\, z,\, q)\right\}$ disparaît, l'intégrale étant étendue *à la totalité de la mesure* $d\sigma$ dans C^n. De même on a $\omega\left\{\int d\sigma(a) P_q(z_i,\, \bar{z}_j;\, a)\right\} \equiv 0$ pour $q \geqq E(\lambda)$.

2° Pour que W^{n-1} soit algébrique, il faut et il suffit que l'indicatrice $\nu(t)$ soit bornée. La démonstration résulte de (2) avec $q = 0$.

ÉQUATIONS AUX DÉRIVÉES PARTIELLES. — *Quelques propriétés des intégrales d'une classe d'équations singulières dans certains domaines.* Note de M. Pierre Brousse, présentée par M. Joseph Pérès.

Reprenant des notations antérieures ([1]) nous nous proposons d'indiquer de nouvelles propriétés des intégrales des équations (E_V) et (E_S) dans des domaines D particuliers.

1. *Supposons d'abord que la courbe* Γ *soit une demi-circonférence* de rayon R, de centre O. Désignons par Σ la sphère ayant Γ pour demi-grand cercle, par Q un point quelconque de cette sphère, par θ l'angle $\widehat{xOQ}$ et par δ la distance de Q au plan xOy. Soit d'autre part $\psi(\theta)$ une fonction continue à l'intérieur de l'intervalle $(0,\, \pi)$, sauf peut-être en un nombre fini de points de discontinuités de première espèce E_i, et telle que le produit $\psi(\theta).(\sin\theta)^{k+1}$ tende vers une limite finie lorsque θ tend vers zéro ou vers π. Alors, la fonction S(M), solution régulière de l'équation (E_S) dans D, prenant la valeur $\psi(\theta)$ en tout point de Γ où cette fonction est continue, telle que les produits $S(M).\log E_iM$ s'annulent en E_i et que le produit $S(M).y^{k+1}$ s'annule à l'intérieur du segment

([1]) *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1731.

AB et soit borné en A et en B est

$$S(M) = \frac{k+2}{4\pi R} \iint_{\Sigma} \psi(\theta) \frac{\partial^{k+1}(R^2 - OM^2)}{(MQ)^{k+4}} d\sigma$$

La valeur correspondante de $V(M)$ s'en déduit aisément.

Parmi les conséquences de cette formule, citons les suivantes :

— la fonction précédente peut-être définies dans le cercle entier limité par Γ et son symétrique par rapport à Ox ([2]);

— toute intégrale de l'équation (E_S) régulière et positive dans le demi-plan $y > 0$ et bornée sur Ox est une constante;

— toute intégrale de l'équation (E_S) régulière dans le demi-plan $y > 0$, bornée sur Ox et s'annulant uniformément à l'infini est identiquement nulle.

2. Considérons maintenant *le domaine* D *infini* où la courbe Γ est formée des deux demi-droites $(x \geqq a, y = 1)$, $(x \leqq -a, y = 1)$, a étant une longueur fixe, et d'un arc C joignant les origines des deux demi-droites. Soit D_1 la demi-bande commune à D et au demi-plan $x > l$, la longueur l étant suffisamment grande pour que la droite $x = l$ ne coupe pas C.

Pour des valeurs frontières continues et bornées sur $(Ox + \Gamma)$ le problème de Dirichlet relatif à D et à (E_V) a une infinité de solutions. On peut étudier ces solutions en utilisant les fonctions

$$\psi_i(y) = \sqrt{y}\, J_{\frac{k+1}{2}}(c_i y) \qquad (i, \text{ entier positif})$$

où $J_{\frac{k+1}{2}}$ est la fonction de Bessel et c_i les racines de l'équation $J_{\frac{k+1}{2}}(t) = 0$.

Les fonctions $\psi_i(y)$ sont encore les fonctions fondamentales du noyau

$$H(y, \eta) = \begin{cases} \dfrac{\eta^{1+\frac{k}{2}}}{1+k}\left(y^{-\frac{k}{2}} - y^{1+\frac{k}{2}}\right) & \text{pour } 0 < \eta \leqq y, \\ \dfrac{y^{1+\frac{k}{2}}}{1+h}\left(\eta^{-\frac{k}{2}} - \eta^{1+\frac{k}{2}}\right) & \text{pour } y \leqq \eta < 1, \end{cases}$$

dans l'intervalle $(0, 1)$.

D'où la possibilité de former des identités entre fonctions ψ_i ou entre fonctions de Bessel. Par exemple, si $f(t)$ est une fonction quelconque de la forme $t^\gamma \varphi(t)$, γ étant une constante supérieure à -2 et $\varphi(t)$ étant continue sur $[0, 1]$, on a

$$\int_0^1 \psi_i(y)\left[f(y) - c_i^2 \int_0^1 f(\eta) . H(y, \eta)\, d\eta\right] dy = 0.$$

([2]) Ce dernier résultat est à rapprocher de celui annoncé dans une Note par M. A. Huber [*On the uniqueness of generalized axially symmetric potentials* (*Bull. Amer. Math. Soc.*, 1953, p. 160)].

Revenant à l'équation (E_V) nous montrons qu'on peut lui appliquer les méthodes de M. Bouligand ([3]). Voici quelques-unes des propriétés obtenues parmi les plus simples :

Dans D_1, toute solution $V(x, y)$, régulière, s'annulant pour $y=0$ et pour $y=1$ est développable sous la forme

$$V(x, y)=\sum_{i=1}^{\infty}(A_i e^{-c_i x}+B_i e^{c_i x})\, y^{\frac{k}{2}}\psi_i(y) \qquad (A_i,\ B_i,\ \text{constantes}).$$

Cette série est uniformément convergente pour $0 \leq y \leq 1$.

— Dans D, le problème de Dirichlet relatif à (E_V), et pour des valeurs frontières continues et bornées, a une solution unique $V(x, y)$ telle que le produit $e^{-c_1|x|}V(x, y)$ tende uniformément vers zéro lorsque le point (x, y) de D s'éloigne indéfiniment. Lorsque cette solution s'annule sur Ox et se réduit sur Γ à une constante K pour x suffisamment grand, la différence $V(x, y)-Ky^{k-1}$ a, en général

$$A_1 e^{-c_1 x} y^{\frac{k}{2}}\psi_1(y) \qquad (A_1,\ \text{constante})$$

pour valeur asymptotique quand x augmente indéfiniment.

— La fonction de Green relative à (E_V) et à la bande $0<y<1$ est

$$\sum_{i=1}^{\infty}\frac{\pi}{c_i}e^{-c_i|x-\xi|}\left(\frac{y}{\eta}\right)^{\frac{k}{2}}\overline{\psi}_i(y)\overline{\psi}_i(\eta),$$

la suite $\overline{\psi}_i$ étant la suite ψ_i normée. Dans la bande, cette série est uniformément convergente sur toute droite $x=\text{const.}\neq\xi$.

Les propriétés précédentes s'appliquent en particulier aux fonctions harmoniques.

GÉOMÉTRIE. — *Compatibilité des équations de la théorie unitaire d'Einstein-Schrödinger.* Note de M. **André Lichnerowicz**, présentée par M. Joseph Pérès.

Analyse de la structure des équations de la théorie unitaire d'Einstein-Schrödinger (équations dites faibles). Le problème de Cauchy correspondant admet en général une solution physiquement unique.

1. Sur une variété différentiable V_4 au moins de classe (C^2, C^4 par morceaux) ([1]), on considère un tenseur $g_{\alpha\beta}$(α, β, tout indice grec $=0, 1, 2, 3$) tel

([3]) *Sur les fonctions de Green et de Neumann du cylindre.*

([1]) Voir Lichnerowicz, *Cours du Collège de France,* 1952-1953 (ronéotypé) p. 4-6 et p. 26-31.

que $g = \text{dét}(g_{\alpha\beta}) \neq 0$, $h = \text{dét}(g_{(\alpha\beta)}) \neq 0$ (²). Sous ces conditions, il existe (³), sauf dans un cas singulier que nous écarterons, une connexion affine $L^{\rho}_{\alpha\beta}$ et une seule satisfaisant aux relations

$$\partial_\rho g_{\lambda\mu} - L^{\sigma}_{\lambda\rho} g_{\sigma\mu} - L^{\sigma}_{\rho\mu} g_{\lambda\sigma} = 0. \tag{1}$$

Le tenseur $g_{\alpha\beta}$ est supposé satisfaire aux équations

$$\partial_\rho \mathfrak{g}^{[\rho\beta]} = 0 \tag{2}$$

et l'on en déduit $L^{\rho}_{\lambda\rho} = L^{\rho}_{\rho\lambda}$. Les équations adoptées pour le champ sont (⁴)

$$R_{(\alpha\beta)} = 0, \qquad R_{[\alpha\beta]} = \frac{2}{3}(\partial_\alpha \Gamma_\beta - \partial_\beta \Gamma_\alpha); \tag{3}$$

où $R_{\alpha\beta}$ désigne le tenseur d'Einstein de la connexion L et Γ_α un vecteur. Si l'on pose

$$H_\rho{}^\lambda = R_{\rho\sigma} g^{\lambda\sigma} + R_{\sigma\rho} g^{\sigma\lambda}, \qquad K_\rho{}^\lambda = H_\rho{}^\lambda - \frac{1}{2}\delta^\lambda_\rho H_\tau{}^\tau,$$

pour toute solution de (1) et (2), on a les « identités de conservation »

$$\partial_\lambda(\mathfrak{K}_\rho{}^\lambda) + \frac{1}{2} R_{\alpha\beta} \partial_\rho \mathfrak{g}^{\alpha\beta} = 0. \tag{4}$$

2. Soit S une hypersurface de V_4 définie localement par $x^0 = 0$. *Nous supposerons* $\mathfrak{g}^{00} \neq 0$. *La connaissance des quantités* g_{ij}, $\mathfrak{g}^{[0i]}$, $\mathfrak{g}^{(0\lambda)}$ (i, j, tout indice latin $= 1, 2, 3$) *est alors équivalente à celle du tenseur* $g_{\alpha\beta}$. Le système (2) s'écrit

$$\partial_0 \mathfrak{g}^{[0i]} + \partial_k \mathfrak{g}^{[ki]} = 0, \tag{2a}$$

$$\partial_k \mathfrak{g}^{[k0]} = 0. \tag{2b}$$

Nous appelons *données de Cauchy* sur S, les valeurs sur S de g_{ij}, $\mathfrak{g}^{[0i]}$, $\mathfrak{g}^{(0\lambda)}$, $\partial_0 g_{ij}$, $\partial_0 \mathfrak{g}^{(0\lambda)}$; (2a) fournit alors les valeurs des $\partial_0 \mathfrak{g}^{[0i]}$. Des identités (4), il résulte que, pour toute solution de (1) et (2), les quatre quantités $K_\rho{}^0$ s'expriment uniquement en fonction des données de Cauchy et de leurs dérivées le long de S.

Considérons au voisinage de S le changement de coordonnées

$$x^{\lambda'} = x^\lambda + \frac{(x^0)^3}{6}[\varphi^\lambda(x^i) + \varepsilon^\lambda] \qquad (\varepsilon^\lambda \to 0 \text{ quand } x^0 \to 0)$$

(²) Nous utilisons les notations classiques ( ) et [ ] de symétrisation et antisymétrisation. Le passage d'une lettre latine à la lettre gothique correspondante représente le passage d'un tenseur à la densité tensorielle obtenue par multiplication par $\sqrt{|g|}$.

(³) Voir V. Hlavaty et A. W. Saenz, *J. Rat. Mech.*, **2**, 1953, p. 528.

(⁴) Voir A. Einstein, *The Meaning of the Relativity*, App. II; E. Schrödinger, *Proc. R. Irish Acad.*, 51, p. 163-171 et p. 205; **216**, 1947, **52**, 1948, p. 1-6.

qui conserve les coordonnées de chaque point de S, les données de Cauchy et les quantités $\partial_{00}g_{ij}$, $\partial_{00}\mathfrak{g}^{[0i]}$. Il permet de donner aux $\partial_{00}\mathfrak{g}^{(0\lambda)}$ des valeurs arbitraires. On en déduit que l'expression explicite des quantités R_{ij}, $R_{[i0]}$, pour toute solution de (1), ne fait intervenir comme dérivées d'indice 2 ([5]) que les $\partial_{00}g_{ij}$ et $\partial_{00}\mathfrak{g}^{[0i]}$, à l'exclusion des $\partial_{00}\mathfrak{g}^{(0\lambda)}$.

3. Le système (3) est équivalent à l'ensemble des deux systèmes

$$(3a)\qquad R_{(ij)}=0,\qquad R_{[ij]}=\frac{2}{3}(\partial_i\Gamma_j-\partial_j\Gamma_i),\qquad R_{[i0]}=\frac{2}{3}(\partial_i\Gamma_0-\partial_0\Gamma_i),$$

et

$$(3b)\qquad K_i^0=\frac{2}{3}F_{ik}g^{[0k]},\qquad K_0^0=-\frac{1}{3}F_{ij}g^{[ij]}\qquad (F_{ij}=\partial_i\Gamma_j-\partial_j\Gamma_i).$$

Le problème de Cauchy se trouve ainsi partagé en deux : on cherchera d'abord des données de Cauchy satisfaisant à (2b), à

$$(5)\qquad K_i^0 g^{[0i]}=0\qquad (\text{avec } g^{[23]}g^{[01]}+g^{[31]}g^{[02]}+g^{[12]}g^{[03]}\neq 0)$$

[qui exprime l'existence d'un tenseur antisymétrique F unique satisfaisant aux deux premières équations (3b)] et enfin telles que la différentielle extérieure de F soit nulle. On déterminera ainsi sur S, à un gradient près, les Γ_i de façon que (3b) *soit satisfait sur* S. On se donnera arbitrairement Γ_0.

4. A partir de ces données, les deux premières équations (3a) fournissent les valeurs sur S des $\partial_0 L_{ij}^0$. Des équations ([6])

$$\partial_0 L_{ik}^h g_{hj}+\partial_0 L_{ik}^h g_{ih}+\partial_0 L_{ik}^0 g_{0j}+\partial_0 L_{kj}^0 g_{i0}\equiv\partial_{0k}g_{ij}\equiv 0\qquad [\text{dét.}(g_{ij})=gg^{00}\neq 0],$$

on peut déduire, sauf dans des cas singuliers ([7]), les valeurs des $\partial_0 L_{ik}^h$. On a alors

$$\partial_0 L_{h0}^i\equiv-\partial_0 L_{0h}^0\frac{g^{0i}}{g^{00}},\qquad \partial_0 L_{0h}^i\equiv-\partial_0 L_{h0}^0\frac{g^{i0}}{g^{00}}$$

et en utilisant l'expression de $\partial_{00}\mathfrak{g}^{[0i]}$ à l'aide des dérivées d'indice 1 des L, il vient

$$\partial_0 L_{0h}^0\left[g^{(ih)}-\frac{g^{(0h)}g^{(0i)}}{g^{00}}\right]\equiv 0$$

qui, sauf dans un cas singulier, fournit les valeurs des $\partial_0 L_{0h}^0$, $\partial_0 L_{h0}^0$. On en déduit immédiatement la détermination des valeurs sur S des $\partial_{00}g_{ij}$, détermination qui n'a fait intervenir que les deux premières équations (3a). Inversement *on démontre* que pour ces valeurs des $\partial_{00}g_{ij}$ et celles de $\partial_0\mathfrak{g}^{[0i]}$ fournies par (2a), ces deux premières équations sont satisfaites. La dernière équa-

---

([5]) L'indice d'une dérivée est le nombre de fois que l'on dérive par rapport à x^0.

([6]) La congruence $\equiv$ est entendue modulo des fonctions des données de Cauchy et de leurs dérivées le long de S.

([7]) Voir V. HLAVATY, *J. Rat. Mech.*, 2, 1953, p. 1-13.

tion ($3a$) fournit alors les $\partial_0\Gamma_i$. On peut fixer $\partial_0\Gamma_0$ par une condition auxiliaire invariante $\left[\partial_\alpha\left(g^{(\alpha\beta)}\Gamma_\beta\sqrt{|g|}\right)=0\right]$.

5. Par dérivations successives des équations ($3a$) par rapport à x^0, on peut déterminer les dérivées d'ordre supérieur et construire (tout au moins dans le cas analytique) une solution du problème de Cauchy relatif à ($3a$). Les identités de conservation montrent que, comme cette solution satisfait sur S à ($3b$), elle y satisfait en dehors de S.

Théorème. — *Sauf dans des cas singuliers, le problème de Cauchy relatif à* (3) *et à des données* (g_{ij}, $\mathfrak{g}^{[0i]}$, $\mathfrak{g}^{(0\lambda)}$, $\partial_0 g_{ij}$, $\partial_0\mathfrak{g}^{[0i]}$, $\partial_0\mathfrak{g}^{(0\lambda)}$; Γ_i, Γ_0) *portées par l'hypersurface* S($x^0=0$, $\mathfrak{g}^{00}\neq 0$) *et satisfaisant sur* S *à* (2) *et* ($3b$) *admet une solution unique à un changement de coordonnées permis près.*

Les calculs et démonstrations détaillées paraîtront ailleurs, ainsi que l'analyse des cas singuliers.

GÉOMÉTRIE. — *Application de l'étude des transformations affines aux espaces homogènes riemanniens.* Note (*) de M. **Katsumi Nomizu**, présentée par M. Joseph Pérès.

Application de la méthode de ma Note précédente [1] aux espaces homogènes riemanniens G/H: Irréductibilité de G/H, décomposition canonique de G/H, les formes à dérivées covariantes nulles [2].

1. Soit G/H un espace homogène riemannien, c'est-à-dire, un espace homogène d'un groupe de Lie connexe G (H compact) muni d'une métrique définie-positive invariante par G. Il est toujours complet. Il existe dans l'algèbre de Lie $\mathfrak{g}$ de G un sous-espace $\mathfrak{t}$ tel que $\mathfrak{g}=\mathfrak{t}+\mathfrak{h}$ et ad (H). $\mathfrak{t}\subset\mathfrak{t}$, où $\mathfrak{h}$ est la sous-algèbre déterminée par la composante connexe de l'identité de H. $\mathfrak{t}$ peut être identifié avec l'espace tangent au point $p=$H de G/H. Soit $\mathfrak{t}=\mathfrak{t}_0+\mathfrak{t}_1+\ldots+\mathfrak{t}_r$ ($\mathfrak{t}_0$ partie euclidienne) la décomposition canonique de l'espace tangent $\mathfrak{t}$ par le groupe d'holonomie homogène Ψ_p [1]. Si h est un élément de H, la substitution $s(h)$ qui a été définie dans [1] est induite par la transformation h du groupe linéaire d'isotropie $\widetilde{H}$. On sait donc que les $\mathfrak{t}_i$ ($0\leq i\leq r$) sont tous invariants par $\widetilde{H}$.

Théorème 1. — *Si le groupe linéaire d'isotropie d'un espace homogène riemannien* G/H *est irréductible, alors* G/H *est soit localement euclidien, soit irréductible non euclidien.*

Pour chaque i, soit $\mathfrak{h}_i$ le sous-espace de $\mathfrak{h}$ engendré par tous les éléments de la forme $[X, Y]_{\mathfrak{h}}$, $\mathfrak{h}$-composante de $[X, Y]$, X, Y$\in\mathfrak{t}_i$. C'est un idéal de $\mathfrak{h}$. Si

(*) Séance du 23 novembre 1953.

(1) *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 1308.

(2) Les théorèmes 1, 2 et 3 ci-dessous ont été obtenus aussi par M. Lichnerowicz.

l'on suppose que G est effectif sur G/H [ce qui entraîne que $\mathfrak{h}$ ne contient pas d'idéal $\neq (o)$ de $\mathfrak{g}$], on peut démontrer, à l'aide des formules algébriques des tenseurs de torsion et de courbure ([3]), que $[\mathfrak{t}_i, \mathfrak{t}_j] = (o)$ et $[\mathfrak{h}_i, \mathfrak{t}_j] = (o)$ pour $i \neq j$. $\mathfrak{t}_i + \mathfrak{h}_i$ est donc un idéal de $\mathfrak{g}$. On a aussi $\mathfrak{h}_0 = (o)$. Il en résulte :

THÉORÈME 2. — *Si* G *est simple (et semi-simple) et effectif sur un espace homogène riemannien* G/H, *alors* G/H *est irréductible non euclidien.*

2. Considérons les champs de sous-espaces tangents $(\mathfrak{t}_i)_q$, $o \leq i \leq r$, $q \in G/H$, qui sont obtenus par déplacement parallèle de $\mathfrak{t}_i$, et désignons par V_i la variété intégrale maximale de $(\mathfrak{t}_i)_q$ passant par p. Si G/H est simplement connexe, il est produit topologique et riemannien de V_i, $o \leq i \leq r$ ([4]). Or on sait en vertu du lemme 5 de ([1]) que les champs $(\mathfrak{t}_i)_q$ sont invariants par G. On en déduit que si un point ap, $a \in G$, est contenu dans V_i, alors a transforme V_i dans elle-même. Cela signifie que l'ensemble G_i des éléments $a \in G$ tels que $aV_i \subset V_i$ est un sous-groupe connexe fermé de G tel que $V_i = G_i/H$.

THÉORÈME 3. — *Si* G/H *est un espace homogène riemannien simplement connexe, alors chaque facteur de la décomposition canonique de* G/H *est homogène.*

3. Dans un espace de Riemann compact et orientable toute forme à dérivée covariante nulle est invariante par une transformation quelconque appartenant au plus grand groupe connexe d'isométries ([5]). On va considérer cette question sur G/H.

L'espace tangent $\mathfrak{t}$ admet une métrique euclidienne induite par la métrique donnée de G/H. Cette métrique de $\mathfrak{t}$ induit canoniquement une métrique euclidienne de l'algèbre extérieure A sur le dual de $\mathfrak{t}$. Soit A′ le sous-espace de A des éléments invariants par Ψ_p. Étant donné un élément $a \in G$, prenons un chemin quelconque τ de p à ap et considérons la transformation linéaire $\tau^{-1}a$ de $\mathfrak{t}$ dans lui-même ([1]). $\tau^{-1}a$ induit une transformation linéaire de A′ qui ne dépend pas du choix du chemin τ. Si l'on désigne par $u(a)$ cette transformation linéaire de A′, on voit immédiatement que $a \in G \rightarrow u(a)$ est une représentation continue de G dans un groupe orthogonal sur A′. Supposons maintenant que G est simple et sans centre (centre $= \{e\}$). Alors le noyau de la représentation $u(a)$ coïncide soit avec $\{e\}$ soit avec $\{G\}$. Dans le premier cas G est compact. Dans le deuxième cas toute $u(a)$ est la transformation identique, ce qui entraîne

THÉORÈME 4. — *Si* G *est simple et sans centre, toute forme à dérivée covariante nulle sur un espace homogène riemannien* G/H *est invariante par* G.

([3]) K. NOMIZU, *Invariant affine connections on homogeneous spaces*, à paraître dans l'*Amer. Journ. of Math.*

([4]) G. DE RHAM, *Comm. Math. Helv.*, 26, 1952, p. 328-344.

([5]) Ceci est vrai pour toute forme harmonique. Par exemple, K. YANO, *Ann. of Math.*, 55, 1952, p. 38-45.

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Sur la continuité stochastique des processus stochastiques réels de Markoff.* Note de M. **Aimé Fuchs**, présentée par M. Émile Borel.

Soit $X(t)$, $t \in (-\infty, +\infty)$ la fonction aléatoire réelle décrivant un processus stochastique réel. Nous allons étudier $X(t)$ du point vue de la continuité stochastique.

A. Point de vue local. — *Définition* 1. — On dit que $X(t)$ est continue en probabilité au point t_0 si à tout couple $\varepsilon, \eta > 0$ on peut faire correspondre un intervalle $I(t_0, \varepsilon, \eta)$ contenant t_0, tel que pour tout $t \in I$ on ait

$$P\{|X(t) - X(t_0)| > \varepsilon\} < \eta. \tag{1}$$

Théorème 1. — *La condition nécessaire et suffisante pour que* $X(t)$ *soit continue en probabilité au point* t_0 *est qu'à tout couple* $\varepsilon, \eta > 0$ *on puisse faire correspondre un intervalle* $I(t_0, \varepsilon, \eta)$ *contenant* t_0, *tel que pour tout couple* $t, t' \in I$ *on ait*

$$P\{|X(t) - X(t')| > \varepsilon\} < \eta.$$

Définition 2. — On dit que $X(t)$ est presque sûrement continue au point t_0 si à tout couple $\varepsilon, \eta > 0$ on peut faire correspondre un intervalle $I(t_0, \varepsilon, \eta)$ contenant t_0, tel que l'on ait

$$P\left\{\sup_{t \in I} |X(t) - X(t_0)| > \varepsilon\right\} < \eta. \tag{2}$$

Théorème 2. — *La condition nécessaire et suffisante pour que* $X(t)$ *soit presque sûrement continue au point* t_0 *est qu'à tout couple* $\varepsilon, \eta > 0$ *on puisse faire correspondre un intervalle* $I(t_0, \varepsilon, \eta)$ *contenant* t_0, *tel que l'on ait :*

$$P\left\{\sup_{t, t' \in I} |X(t) - X(t')| > \varepsilon\right\} = P\{|\text{Oscillation } X(t),\ t \in I| > \varepsilon\} < \eta.$$

Les deux définitions précédentes s'appliquent pour toute fonction aléatoire réelle, qu'elle soit de Markoff ou non. Dans le cas où elle est de Markoff on est amené à supposer que les inégalités (1) et (2) sont valables uniformément par rapport à la mesure de probabilité P, c'est-à-dire par rapport à la fonction de répartition initiale. Nous faisons cette hypothèse chaque fois qu'il est question de processus de Markoff.

Définition 3. — On dit qu'une fonction aléatoire réelle de Markoff $X(t)$ présente au point t_0 la continuité de Feller si à tout couple $\varepsilon, \eta > 0$ on peut faire correspondre un intervalle $I(t_0, \varepsilon, \eta)$ admettant t_0 comme extrémité gauche tel que pour tout $t \in I$ on ait

$$\sup_{X(t_0)} P\{|X(t) - X(t_0)| > \varepsilon \mid X(t_0)\} < \eta.$$

Théorème 3. — *La condition nécessaire et suffisante pour que la fonction aléatoire réelle de Markoff* $X(t)$ *présente au point* t_0 *la continuité de Feller est qu'à*

tout couple $\varepsilon, \eta > 0$ *on puisse faire correspondre un intervalle* $I(t_0, \varepsilon, \eta)$ *admettant* t_0 *comme extrémité gauche tel que pour tout couple* $t, t' \in I$ $(t' < t)$ *on ait*

$$\sup_{X(t')} P\{|X(t) - X(t')| > \varepsilon \mid X(t')\} < \eta.$$

THÉORÈME 4. — *Pour les processus de Markoff les trois modes de continuité locale précédents sont équivalents.*

On sait que si $X(t)$ est presque sûrement continue en tout point d'un intervalle fini fermé $[T_0, T_1]$, $T_0 < T_1$, cette continuité est uniforme dans cet intervalle : (on peut choisir la longueur de l'intervalle que nons avons désigné par $I(t_0, \varepsilon, \eta)$ indépendante de t_0). Dans l'intervalle $[T_0, T_1]$ il y a absence presque sûre de discontinuités fixes. Mais cela n'implique pas que $X(t)$ soit, dans $[T_0, T_1]$, presque sûrement une fonction continue. Il pourraît exister des discontinuités « mobiles ». Pour éliminer ce genre de discontinuités, il faut faire appel à d'autres modes de continuité (continuités globales).

B. POINT DE VUE GLOBAL. — Partageons l'intervalle fini $[T_0, T_1]$ en n intervalles partiels par des points de subdivision $\{t_i\}$. Soit $T_0 = t_0 < t_1 < \ldots < t_{n-1} < t_n = T_1$ ce partage. On rendra la subdivision de plus en plus fine en ajoutant des points de subdivision à ceux déjà existants.

Nous poserons $(t_{j-1}, t_j) = I_{nj}$, $X(t_j) - X(t_{j-1}) = \delta_{nj}$, $j = 1, \ldots, n$.

Définition 1. — On dit que $X(t)$ est continue en probabilité dans l'intervalle $[T_0, T_1]$ si à tout couple $\varepsilon, \eta > 0$ on peut faire correspondre un nombre $h(\varepsilon, \eta) > 0$ tel que si $N_0(\varepsilon, \eta)$ est suffisamment grand pour que $\operatorname{Max}_{j=1}^{N_0}(t_j - t_{j-1}) < h$ on ait, pour tout entier $n > N_0$

$$\sum_{j=1}^{n} P\{|\delta_{nj}| > \varepsilon\} < \eta.$$

Définition 2. — On dit que $X(t)$ est presque sûrement continue dans l'intervalle $[T_0, T_1]$ si, dans les mêmes conditions que dans la définition (1) on a

$$\sum_{j=1}^{n} P\left\{\sup_{t \in I_{nj}} |X(t) - X(t_{j-1})| > \varepsilon\right\} < \eta.$$

Les deux définitions précédentes s'appliquent pour toute fonction aléatoire réelle, qu'elle soit de Markoff ou non. Pour les processus de Markoff, même remarque qu'en (A).

Définition 3. — On dit qu'une fonction aléatoire réelle de Markoff $X(t)$ présente dans l'intervalle $[T_0, T_1]$ la continuité de Feller, si dans les mêmes conditions que dans la définition (1) on a

$$\sum_{j=1}^{n} \sup_{X(t_{j-1})} P\{|\delta_{nj}| > \varepsilon \mid X(t_{j-1})\} < \eta.$$

THÉORÈME 5. — *Pour les processus de Markoff les trois modes de continuité globale précédents sont équivalents.*

STATISTIQUE MATHÉMATIQUE. — *Test progressif de l'hypothèse que le paramètre d'une loi binomiale est voisin d'une valeur donnée.* Note (*) de M. **JEAN MÉRIC**, présentée par M. Émile Borel.

Étude d'une application du « sequential probability ratio test » de Wald destinée à éprouver l'hypothèse que le paramètre p d'une loi binomiale se situe dans un domaine $p_0 - p_1$ fixé à l'avance.

Le problème est schématiquement le suivant : une urne contient un très grand nombre de boules noires et blanches, ces dernières dans une proportion inconnue p ; la valeur de p détermine le choix entre trois décisions : 1, 2 et 3. Quatre valeurs, ϖ_0, p_0, p_1, ϖ_1, étant données ($0 < \varpi_0 < p_0 \leqq p_1 < \varpi_1 < 1$), la préférence va aux décisions : 1, si $p_0 \leqq p \leqq p_1$; 2, si $p \leqq \varpi_0$; 3, si $p \geqq \varpi_1$; enfin, on n'a aucune préférence si $\varpi_0 < p < p_0$, ou $p_1 < p < \varpi_1$. Pour faire un choix entre les trois hypothèses : $H(p_0 \leqq p \leqq p_1)$, $H_0(p \leqq \varpi_0)$ et $H_1(p \geqq \varpi_1)$, on a fait appel à la méthode de Wald pour l'épreuve d'une hypothèse simple contre une seule alternative. Le test qui suit est basé sur l'étude simultanée, à chaque stade m d'un échantillonnage progressif, des rapports :

$$\rho_{0m} = \left(\frac{\varpi_0}{p_0}\right)^{d_m} \left(\frac{1-\varpi_0}{1-p_0}\right)^{m-d_m}; \qquad \text{et} \qquad \rho_{1m} = \left(\frac{\varpi_1}{p_1}\right)^{d_m} \left(\frac{1-\varpi_1}{1-p_1}\right)^{m-d_m};$$

d_m désignant le nombre de boules blanches dans l'échantillon. On se donne les deux règles suivantes :

I.
- *a.* Si $\rho_{0m} \geqq A$, soit $d_m \leqq r_{0m}$, on accepte l'hypothèse $p \leqq \varpi_0$.
- *b.* Si $\rho_{0m} \leqq B$, soit $d_m \geqq a_{0m}$, on accepte l'hypothèse $p \geqq p_0$.
- *c.* Si $B < \rho_{0m} < A$, soit : $r_{0m} < d_m < a_{0m}$, on ne peut conclure.

II.
- *a.* Si $\rho_{1m} \geqq A$, soit $d_m \geqq r_{1m}$, on accepte l'hypothèse $p \geqq \varpi_1$.
- *b.* $\rho_{1m} \leqq B$, soit $d_m \leqq a_{1m}$, on accepte l'hypothèse $p \leqq p_1$.
- *c.* $B < \rho_{1m} < A$, soit $a_{1m} < d_m < r_{1m}$, on ne peut conclure.

où

$$a_{im} = m \frac{\operatorname{Log}\dfrac{1-\varpi_i}{1-p_i}}{\operatorname{Log}\dfrac{1-\varpi_i}{1-p_i} - \operatorname{Log}\dfrac{\varpi_i}{p_i}} - \frac{\operatorname{Log} B}{\operatorname{Log}\dfrac{1-\varpi_i}{1-p_i} - \operatorname{Log}\dfrac{\varpi_i}{p_i}};$$

$$r_{im} = m \frac{\operatorname{Log}\dfrac{1-\varpi_i}{1-p_i}}{\operatorname{Log}\dfrac{1-\varpi_i}{1-p_i} - \operatorname{Log}\dfrac{\varpi_i}{p_i}} - \frac{\operatorname{Log} A}{\operatorname{Log}\dfrac{1-\varpi_i}{1-p_i} - \operatorname{Log}\dfrac{\varpi_i}{p_i}}.$$

(*) Séance du 23 novembre 1953.

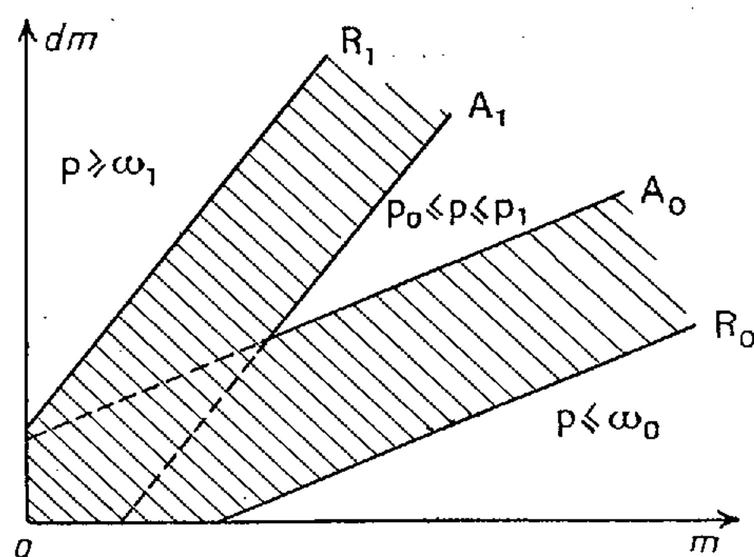
Les constantes A et B sont déterminées par les probabilités maxima α et β d'erreurs de première et de deuxième espèces admises dans les deux cas, $B=\beta/(1-\alpha)$, $A=(1-\beta)/\alpha$. Le test résultant se présente comme suit : à chaque stade de l'essai progressif, on peut rencontrer quatre cas :

1° $\rho_{0m}\leqq B$ et $\rho_{1m}\leqq B$, soit $a_{0m}\leqq d_m\leqq a_{1m}$; on accepte l'hypothèse H.
2° $\rho_{0m}\leqq B$ et $\rho_{1m}\geqq A$, soit $d_m\geqq r_{1m}$; on accepte l'hypothèse H_1.
3° $\rho_{0m}\geqq A$ et $\rho_{1m}\leqq B$, soit $d_m\leqq r_{0m}$; on accepte l'hypothèse H_0.
4° L'un des rapports est compris entre A et B ; on poursuit le test ([1]).

Réalisation graphique. — Portons m en abscisses, d_m en ordonnées. Le graphique du test se compose des droites, deux à deux parallèles :

$$A_0(d_m=a_{0m}) \quad \text{et} \quad R_0(d_m=r_{0m}); \qquad A_1(d_m=a_{1m}) \quad \text{et} \quad R_1(d_m=r_{1m}).$$

A chaque étape m de l'échantillonnage, on porte sur le graphique le point (m, d_m) correspondant. Tant que ce point reste dans la zone d'indifférence, hachurée, on continue le test. S'il passe, soit au-dessus de R_1, soit au-dessous de R_0, on accepte, soit l'hypothèse H_1, soit l'hypothèse H_0 ; s'il pénètre dans l'angle des droites A_0 et A_1, on accepte l'hypothèse H.



Remarque. — Les droites A_0 et A_1 se coupent en un point M_a, de coordonnées m_a, d_{ma}, proportionnelles à $\text{Log}(1-\alpha)/\beta$; la règle adoptée interdit l'acceptation de l'hypothèse H par acceptations successives des hypothèses $p\geqq p_0$ et $p\leqq p_1$, pour $m<m_a$. Ceci implique un nombre moyen d'observations légèrement supérieur à celui qu'entraînerait la simple réalisation simultanée de deux tests de Wald. Mais la sécurité se trouve renforcée, car, à l'acceptation de l'hypothèse H pour un nombre d'observations inférieur à m_a correspondrait un point situé dans la zone d'indifférence de l'un des deux tests simples de Wald ; au contraire, dans la méthode exposée, toute décision correspond à un point extérieur à ces deux zones d'indifférence. *Sécurité du*

([1]) On ne laisse pas place aux hypothèses $\varpi_0<p<p_0$ et $p_1<p<\varpi_1$. Cela importe peu, puisqu'il y a indifférence de choix lorsque p se situe dans ces intervalles.

test. — $L_0(p)$ et $L_1(p)$ étant les fonctions d'efficacité des deux tests simples de Wald, données sous forme paramétrique :

$$L_i(p) = \frac{A^{h_i} - 1}{A^{h_i} - B^{h_i}}, \qquad p = \frac{\left(\dfrac{1-\varpi_i}{1-p_i}\right)^{h_i} - 1}{\left(\dfrac{1-\varpi_i}{1-p_i}\right)^{h_i} - \left(\dfrac{\varpi_i}{p_i}\right)^{h_i}} \qquad (i = 0, \text{ ou } 1),$$

la fonction d'efficacité du test étudié, probabilité d'accepter l'hypothèse H, a pour expression approchée $L(p) = L_0(p) + L_1(p) - 1$. Les probabilités d'erreurs de première espèce (rejet de H quand elle est vraie) et de deuxième espèce (acceptation de H quand elle est fausse) sont inférieures à 2α et β respectivement.

On peut calculer $L(p)$ par les formules approchées ci-dessus; mais on peut opérer plus simplement si ϖ_0 et ϖ_1 sont disposés symétriquement par rapport à l'intervalle $p_0 - p_1$, ($\varpi_0 = p_0 - \varepsilon$; $\varpi_1 = p_1 + \varepsilon$). Si, de plus, ε est petit devant p_0, p_1, $1 - p_0$, $1 - p_1$, on obtient comme valeurs approchées de h_0 et de h_1 en fonction de p

$$h_0 = 2\frac{p - p_0}{\varepsilon} + 1, \qquad h_1 = 2\frac{p_1 - p}{\varepsilon} + 1.$$

Les courbes $L_0(p)$ et $L_1(p)$, calculées à partir de ces expressions approchées sont symétriques par rapport à la droite $p = p' = (1/2)(p_0 + p_1)$, ce qui simplifie encore le calcul.

AÉRODYNAMIQUE. — *Sur les conditions d'apparition des ondes de choc dans les écoulements permanents plans.* Note de M. **Raymond Marchal**, présentée par M. Joseph Pérès.

1. Considérons l'écoulement permanent isentropique d'un gaz parfait émis par une roue centrifuge idéale débitant dans un espace plan compris entre deux plans illimités ABA′B′ et CDC′D′.

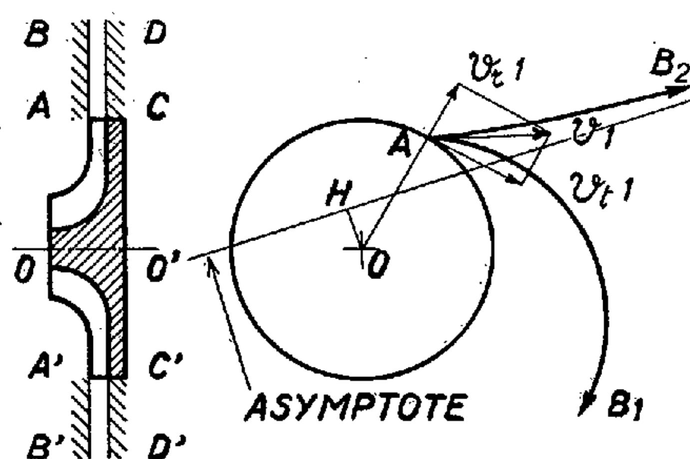
Les trajectoires se déduisent les unes des autres par une rotation autour de l'axe de la roue; elles sont définies par la conservation du moment cinétique rv_t, du débit $\rho r v_r$, de l'énergie $v^2 + \frac{2}{k-1}a^2$, r désignant la distance au centre de la roue, v_r et v_t les composantes de la vitesse v suivant la direction du rayon vecteur r et la direction rectangulaire, et a la vitesse du son.

2. Soit m le nombre sans dimensions v_r/a. Le calcul vérifie que les circonstances de l'écoulement sont très différentes suivant que, à la sortie de la roue, m prend une valeur m_1 inférieure ou supérieure à 1.

Dans le premier cas, la trajectoire est du type spirale : AB_1 de la figure, le nombre de Mach M, v_r et m décroissent jusqu'à zéro. Dans le second cas, la trajectoire est du type asymptote : AB_2, v tend vers la vitesse v_v de détente dans

le vide, v_r croît constamment ainsi que M et m qui croissent indéfiniment. Les trajectoires n'admettent pas d'inflexion.

3. En fluide parfait sans frottement contre les parois, les seules possibilités d'écoulement différent de ceux du paragraphe 2, résultent de l'apparition éventuelle d'ondes de choc stationnaires. Or, de telles ondes ne pourraient, par raison de symétrie, qu'admettre une forme cylindrique centrée sur l'axe. On sait qu'à la traversée de telles ondes, la composante normale de la vitesse doit sauter d'une valeur supérieure à la vitesse du son à une valeur inférieure. Une telle onde n'est donc concevable que sur les trajectoires type AB_2 et est exclue sur une trajectoire type AB_1.



4. Le mouvement fluide considéré ci-dessus est le mouvement bien connu induit par une source-tourbillon. Les deux types de trajectoires correspondent aux deux types possibles de ce mouvement induit, définis l'un et l'autre à l'extérieur d'un cercle-limite. On vérifie facilement que ce cercle-limite correspond à $m=1$. On vérifie aussi que la sous-tangente OH définissant l'asymptote vaut $v_t r/v_r$ et le rayon de courbure $\mathcal{R}$ des trajectoires, valant $r(v/v_t)(1-m^2)$, fait à nouveau intervenir m. Ces propriétés paraissent n'avoir pas été signalées jusqu'à présent.

Mais le nombre m, rapport de la composante de vitesse normale aux lignes isobares et de la vitesse locale du son, que nous avons introduit ici, jouit de propriétés qui méritent d'être notées : α. dans un domaine $m>1$, le passage du supersonique au subsonique ne peut se faire que par onde de choc; β. $m=1$ caractérise la ligne limite; γ. un passage continu du supersonique au subsonique ne peut être observé que dans le domaine $m<1$. Il est naturel de chercher à étendre ces propriétés à un écoulement plan quelconque, tel que les isobares soient également isochores et isovitesses.

5. On peut vérifier intuitivement que les énoncés α, β, γ, sont valables en général en remplaçant, autour d'un point, l'écoulement considéré par un écoulement source-tourbillon tangent défini par la connaissance des dérivées partielles de la pression qui, en vertu des hypothèses posées ci-dessus, entraîne celle des dérivées partielles de la température, masse spécifique et vitesse.

Pour un écoulement quelconque et en prenant des axes liés à la trajectoire

(x tangent, y normal), $\mathcal{R}$ rayon de courbure du filet fluide,

$$\frac{\partial p}{\partial y} = -\frac{\rho v^2}{\mathcal{R}}, \quad \frac{\partial p}{\partial x} = -\rho v \frac{\partial v}{\partial x}. \tag{1}$$

En appelant α l'angle avec la ligne de courant de la normale à l'isobare orientée dans le sens du courant (normale positive), on a

$$-\frac{\partial p}{\partial x}\operatorname{tg}\alpha + \frac{\partial p}{\partial y} = 0,$$

d'où

$$\frac{\partial p}{\partial x} = -\frac{\rho v^2}{\mathcal{R}\operatorname{tg}\alpha}, \quad \frac{\partial v}{\partial x} = \frac{v}{\mathcal{R}\operatorname{tg}\alpha}. \tag{2}$$

L'interprétation géométrique de cette dernière formule est la suivante : Quand la normale positive aux surfaces isobares est située vers la concavité des trajectoires, il y a détente et accélération. Il y a compression et ralentissement dans le cas contraire.

Un écoulement du type étudié au nº 1 sera localement identique s'il résulte d'une source-tourbillon donnant au point considéré le même $\mathcal{R}$ et le même α. Or $\mathcal{R}$ d'une source-tourbillon est relié au rayon vecteur r (*cf.* § 4). On détermine donc le centre O de la source-tourbillon tangente en portant sur la normale à l'isobare la longueur $r = \mathcal{R}\sin\alpha/(1-m^2)$ et l'on vérifie que le débit D et l'intensité tourbillon I sont donnés par

$$D = 2\pi r \rho v_r = \pi \mathcal{R} \rho v \frac{\sin 2\alpha}{1-m^2}, \quad I = \frac{\mathcal{R} v}{2}\,\frac{\sin 2\alpha}{1-m^2}.$$

Cette généralisation, basée sur des contacts entre les deux écoulements du second ordre pour les trajectoires, et du premier ordre seulement pour les isobares, présente l'intérêt de mettre en évidence une caractéristique, le nombre m, dont la mesure expérimentale est possible dans les écoulements réels.

Remarques sur la Note de M. Marchal, par M. **Joseph Pérès**.

On peut vérifier directement les propriétés du nombre m de M. Marchal en partant de l'équation aux dérivées partielles du potentiel des vitesses $\varphi(x, y)$:

$$r + t = \frac{1}{a^2}(ru^2 + 2suv + tv^2), \tag{1}$$

u, v et r, s, t étant les dérivées premières et secondes de ce potentiel (on pourra aussi bien faire le calcul à partir des équations de Molenbroek-Tchapliguine).

La normale à la ligne isobare (et isovitesse) porte le vecteur $(ur+vs, us+vt)$, d'où

$$m^2 = \frac{(ru^2 + 2suv + tv^2)^2}{a^2\{(ur+vs)^2 + (us+vt)^2\}} = \frac{(ru^2 + 2suv + tv^2)^2}{a^2[(r+t)(ru^2+2suv+tv^2) + (u^2+v^2)(s^2-rt)]}$$

et, en tenant compte de (1)

$$(2)\qquad 1-\frac{1}{m^2}=\frac{(u^2+v^2)\Delta}{a^2(r+t)^2}\qquad \text{avec}\quad \Delta=\frac{D(u,v)}{D(x,y)}=(rt-s^2).$$

$m-1$ a donc le signe de Δ et le raccord entre deux domaines $m>1$ et $m<1$ de l'écoulement se fait suivant une ligne singulière dans la correspondance plan hodographique, plan géométrique. Cette ligne peut être une caractéristique donnant un saut de Δ ou pour laquelle Δ passe par la valeur zéro (ligne du plan géométrique dite de *transition*). On peut aussi, si Δ change de signe en passant par la valeur infinie, avoir à faire avec une ligne *limite* du plan géométrique; mais il y a alors recouvrement de l'écoulement dans le plan géométrique et un tel raccordement est physiquement inadmissible.

Il est évident *a priori* que, dans un écoulement continu, on ne peut passer du supersonique au subsonique (ou vice versa) que dans un domaine $m<1$. D'un écoulement, nécessairement supersonique, tel que $m>1$ on ne pourra donc revenir au subsonique qu'après traversée d'une onde de choc ou d'une ligne de *transition*. Le fait que $m=1$ sur une ligne *limite* comme sur une ligne de *transition* résulte sans calcul des propriétés des lignes en question (il suffit de noter que, dans le premier cas, l'isovitesse n'a pas la direction *exceptionnelle* du plan hodographique, tandis que dans le second cas, elle a la direction *exceptionnelle* du plan géométrique).

L'hypothèse de l'isentropie ne paraît pas avoir un rôle essentiel dans les remarques du paragraphe 5 de la Note de M. Marchal et il est donc naturel d'envisager aussi le cas d'un écoulement irrotationnel. Prenant, avec A. G. Hansen et M. H. Martin, p et ψ (fonction de courant) pour variables, on vérifie que m est encore égal à *un* sur une ligne limite, lieu de rebroussements des lignes de courant.

RELATIVITÉ. — *Dynamique relativiste des n points et statique classique des n fils.* Note de M. **Olivier Costa de Beauregard**, présentée par M. Louis de Broglie.

Identité formelle entre les deux théories. Sur la mécanique rationnelle relativiste des systèmes de points.

I. Les équations fondamentales de la dynamique relativiste du point sont

$$(1)\qquad dp^i=F^{ij}\,dx_j\qquad \text{ou}\qquad dp^i=F^i\,ds,$$

et, s'il y a *spin* et moment pondéromoteur propre [1],

$$(2)\qquad p^j\,dx^i-p^i\,dx^j+dC^{ij}=M^{ijk}\,dx_k\quad \text{ou}\quad =M^{ij}\,ds.$$

---

[1] O. Costa de Beauregard, *La théorie de la Relativité restreinte*, Paris, 1949, p. 104-106, 122-123, 152.

Si l'on pose la correspondance : trajectoire d'Univers (dx^i ou ds) $\rightarrow$ fil, impulsion-énergie (p^i) $\rightarrow$ tension, force d'Univers (F^{ij} ou F^i) $\rightarrow$ densité linéaire de force appliquée, *spin* (C^{ij}) $\rightarrow$ *raideur* (absence de spin $\rightarrow$ flexibilité parfaite), couple d'Univers (M^{ijk} ou M^{ij}) $\rightarrow$ densité linéaire de couple appliqué, on voit par (1) et (2) que la dynamique relativiste du point se ramène formellement à la statique classique du fil : la résistance de la masse à l'accélération équivaut à celle d'un fil tendu à la courbure.

Si F^{ij} dérive d'un 4-potentiel

$$F^{ij} = \partial^j A^i - \partial^i A^j, \qquad P^i = p^i - A^i, \qquad dP^i = \partial^i A^j \, dx_j, \tag{3}$$

on voit par (2) que la notion d'*impulsion-énergie potentielle* A^i a comme corollaire celle d'un *spin potentiel*.

II. Wheeler et Feynman ([2]) ont montré que les équations fondamentales de la dynamique d'un système de n charges électriques ponctuelles en interaction, $a_i \ldots$, s'écrivent

$$dp^i_{(a)} = \sum_{b \neq a} \frac{Q_a Q_b}{2\pi} \int_{\text{traj.}\, b} \delta'(r^2) \{ r^i \, da_j \, db^j - r^j (da_j \, db^i + db_j \, da^i) \}, \tag{4}$$

ou équivalemment, avec les définitions (3),

$$dP^i_{(a)} = \sum_{b \neq a} \frac{Q_a Q_b}{2\pi} \int_{\text{traj.}\, b} \delta'(r^2) \, r^i \, da_j \, db^j; \tag{5}$$

$r^i = a^i - b^i$, et $\delta'(r^2)$ est la fonction dipolaire de Dirac. (4) ou (5) sont formellement les équations de l'équilibre d'un système de fils dont les éléments da^i et db^i s'appliquent mutuellement des actions et réactions opposées, mais non directement opposées, ce qui implique un spin potentiel du champ; avec la forme (5), il y a raideur des fils; avec la forme (4), les fils sont parfaitement flexibles, et même à tension scalaire constante; comme l'interaction n'est effective qu'entre points « en onde », ceci implique que les composantes tangentielles de la force retardée et de la force avancée soient opposées, ce qu'un calcul direct vérifie.

Si l'on coupe chaque fil en un point $a_k \ldots$, tous les $a_k - b_k$ étant du genre espace, et supprime, par exemple, les portions *futures*, il faut, pour maintenir la figure des portions *passées*, leur appliquer un système de forces T. Celui-ci est indépendant des $a_k \ldots$, car, si l'on coupe les demi-fils restants en $a'_k \ldots$, assez loin dans le *passé* pour que chaque arc $a'_k \, a_k$ reçoive l'action avancée de tous les $b_k \ldots$ et l'action retardée de tous les $b'_k \ldots$, et supprime cette fois les portions *passées*, le système final doit être en équilibre. La *somme*, l'*axe*, le *moment sur l'axe* du torseur constant T sont respectivement l'*impulsion-énergie*

([2]) *Rev. Mod. Phys.*, 21, 1949, p. 425-433.

totale, la *trajectoire d'Univers du barycentre*, et le *moment autour du barycentre* (*spin total*) du système en interaction ([3]).

La théorie de Wheeler-Feynman est caractérisée par l'intervention symétrique des potentiels avancés et retardés, la réversibilité temporelle, l'absence de rayonnement ; on traite à part le problème du rayonnement, pour ne retenir ici que l'*interaction*, qui, certainement, reste enfermée dans le système. La théorie obtenue intéresse à la fois l'extension relativiste de la « mécanique rationnelle » des systèmes conservatifs, et l'analogue classique de la théorie quantique des états stationnaires, où l'interaction s'exprime en termes de *photons virtuels*.

Finalement, nous proposons de prendre pour principe général de la mécanique relativiste des systèmes celui-ci : deux éléments ds_a et ds_b de trajectoires d'Univers différentes échangent entre eux une impulsion-énergie de la forme $\pm f^k(r^i)\, ds_a\, ds_b$ (égalité de l'action et de la réaction), qui, intégrée sur toute la trajectoire b, donne un 4-vecteur normal en a^k à da^k (conservation de la masse propre) ; le 4-vecteur f^k dépend de r^i par l'intermédiaire de fonctions invariantes du type δ ou D. Comme il est bien connu par la statique classique des fils (et notamment le cas de l'électrodynamique), l'action et la réaction *élémentaires* n'ont pas à être directement opposées (colinéaires à r^i), mais seulement à former intégralement un torseur nul.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Diffusion d'une particule de Dirac chargée, par un centre diffuseur électrostatique.* Note de M. **Paul Roussopoulos**, présentée par M. Louis de Broglie.

Dans cette Note nous nous proposons de donner une expression approchée de la section efficace de diffusion d'une particule de Dirac, chargée, par un centre diffuseur électrostatique. La particule obéit à l'équation de Dirac ([1]) :

$$(1)\qquad (\mathrm{H}_0 + \mathrm{V})\Psi(t) = i\hbar\frac{\partial\Psi(t)}{\partial t}$$

avec $\mathrm{H}_0 = -i\hbar c(\vec{\alpha}.\vec{\nabla}) + m_0c^2\beta$, $\vec{\alpha}$ et β étant les quatre matrices bien connues de la théorie de Dirac. V est donné par $\mathrm{V} = e(\vec{\alpha}.\vec{\mathrm{A}} - \varphi.1)$; $\vec{\mathrm{A}}$, potentiel vecteur (que nous supposons nul ; φ, potentiel scalaire. Les fonctions propres de H_0 sont

$$(2)\qquad \Phi^{(\tau)}_{\vec{k},\sigma} = u^{(\tau)}_{\vec{k},\sigma}\frac{1}{\sqrt{\mathrm{L}}}e^{i\vec{k}.\vec{r}},$$

avec $\tau = \pm 1$ (indice du signe de l'énergie), $\sigma = \pm 1/2$ (indice de la direction

([3]) O. Costa de Beauregard, *Op. cit.*, p. 128-131.

([1]) L. de Broglie, *L'électron magnétique*, Hermann, Paris.

de la projection du spin sur un certain axe). Les valeurs propres correspondantes sont $W^{(\tau)}_{\vec{K},\sigma} = \tau\hbar c K_0$ avec $K_0 = +\sqrt{|\vec{K}|^2 + m^2}$, $m = m_0 c/\hbar$. Les spineurs constants $u^{(+)}_{\vec{K},\sigma}$, $u^{(-)}_{\vec{K},\sigma}$ vérifient les équations matricielles $(i|K + m)u^{(+)}_{\vec{K},\sigma} = 0$, $(i|K^+ + m)u^{(-)}_{\vec{K},\sigma} = 0$, avec $|K = \gamma_\mu K_\mu$, $K_4 = iK_0$, $\gamma_{\bar{\mu}} = -i\beta\alpha_{\bar{\mu}}$, $\gamma_4 = \beta$; l'indice μ prend les valeurs 1, 2, 3, 4; $\bar{\mu} = 1, 2, 3$.

Pour le problème de diffusion, le formalisme de Lippmann et Schwinger (L. S.) est applicable puisque l'équation d'ondes a la forme canonique (1). Il en résulte que la probabilité W_{ba} de transition de l'état $a = (\vec{K}, \sigma, \tau = +1)$ à l'état $b = (\vec{K}', \sigma', \tau' = +1)$ sera donnée par (²) :

$$W_{ba} = \varkappa\,|R_{ba}|^2, \qquad R_{ba} = (\Phi_b, V\Psi^{(+)}_a) = (V\Psi^{(-)}_b, \Phi_a), \qquad W_a = W_b = W.$$

Les $\Psi^{(+)}_a$, $\Psi^{(-)}_a$ sont des spineurs obéissant aux équations de L et S :

$$\Psi^{(+)}_a = \Phi_a + (W - H_0 + i\varepsilon)^{-1} V\Psi^{(+)}_a, \qquad \Psi^{(-)}_b = \Phi_b + (W - H_0 - i\varepsilon)^{-1} V\Psi^{(-)}_b.$$

Posons $\Psi^{(+)}_a = T^{(+)}\Phi_a$, $\Psi^{(-)}_b = T^{(-)}\Phi_b$. Pour le calcul approché de R_{ba} nous pouvons prendre l'expression stationnaire (²) :

$$\mathcal{R}_{ba} = (\Phi_b, A\Phi_a) \quad \text{avec} \quad A = VT^{(+)} + T^{(-)+}V - T^{(-)+}VT^{(+)} + T^{(-)+}V(W - H_0 + i\varepsilon)^{-1}VT^{(+)}.$$

Posons $g_{\vec{K}} = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{i\vec{K}.\vec{r}}$. Alors nous pouvons écrire, en tenant compte de la formule (2) : $R_{ba} = u^+_b \mathcal{A} u_a$, avec $\mathcal{A} = (g_{\vec{K}'}, Ag_{\vec{K}})$.
Nous supposerons que le faisceau incident n'est pas polarisé. De plus, dans les prévisions finales nous ferons abstraction du spin. Alors, en tenant compte d'un théorème de Feynman (³), nous pouvons écrire :

$$W_{\vec{K}',\vec{K}'} = \varkappa \sum_{\sigma}\sum_{\sigma'} |\mathcal{R}_{ba}|^2 = \varkappa \frac{N}{(2m)^2} \operatorname{Trace}\left[(-i|K' + m)\beta\mathcal{A}(-i|K + m)\beta\mathcal{A}^+\right].$$

D'autre part, posons $W' = W + i\varepsilon$. Nous avons

$$\frac{1}{W - H_0 + i\varepsilon} = \frac{1}{W' - H_0} = \frac{1}{W' - H_0}(W' + H_0)^{-1}(W' + H_0)$$
$$= \frac{1}{W'^2 - H_0^2}(W' + H_0) = \frac{1}{E' - \mathbf{H}_0 + i\varepsilon}\,\frac{W + H_0}{2m_0c^2},$$

avec

$$E' = \frac{1}{2}m_0 v^2 \frac{1}{\sqrt{1 - \beta^2}}, \qquad \mathbf{H}_0 = -(\hbar^2/2m_0)\partial^2_{\bar{\mu}.\bar{\mu}} \ \text{(Hamiltonien classique)}, \qquad \beta = \frac{v}{c},$$

v, vitesse de la particule. Nous supposons $W_f > 0$.

(²) B. Lippmann et J. Schwinger, *Phys. Rev.*, **79**, 1950, p. 469.
(³) *Phys. Rev.*, **76**, 1949, p. 749.

Alors la première équation de L. S. s'écrit :

$$\Psi_a^{(+)} = \Phi_a + \frac{1}{E' - \mathbf{H}_0 + i\varepsilon} \frac{W + H_0}{2 m_0 c^2} V \Phi_a^{(+)}.$$

H_0 est un opérateur différentiel. Si V à la forme $1/r^n$, nous pouvons écrire $H_0 V \sim V H_0$, et adopter pour $\Psi_a^{(+)}$ l'équation approchée :

$$\Psi_a^{(+)} = \Phi_a + \frac{1}{E' - \mathbf{H}_0 + i\varepsilon} V \frac{W + H_0}{2 m_0 c^2} \Psi_a^{(+)}.$$

Or $\Psi_a^{(+)}$ vérifie l'équation de Schrödinger $(H_0 + V)\Psi_a^{(+)} = W\Psi_a^{(+)}$. Donc $(H_0 + W)\Psi_a^{(+)} = (2W - V)\Psi_a^{(+)}$. Donc :

$$\Psi_a^{(+)} = \Phi_a + \frac{1}{E' - \mathbf{H}_0 i\varepsilon} V \left(\frac{W}{m_0 c^2} - \frac{V}{2 m_0 c^2} \right) \Psi_a^{(+)} \approx \Phi_a + \frac{1}{E' - \mathbf{H}_0 + i\varepsilon} V' \Psi_a^{(+)}.$$

avec $V' = W/m_0 c^2$, $V = V/\sqrt{1 - \beta^2}$. La solution de cette équation est

$$\Psi_a^{(+)} = g_{\vec{K}}^{(+)} u_a, \quad \text{avec} \quad g_{\vec{K}}^{(+)} = g_{\vec{K}} + (E' - \mathbf{H}_0 + i\varepsilon)^{-1} V' g_{\vec{K}}^{(+)}.$$

De même

$$\Psi_b^{(-)} = g_{\vec{K}'}^{(-)} u_b, \quad \text{avec} \quad g_{\vec{K}'}^{(-)} = g_{\vec{K}'} + (E' - \mathbf{H}_0 - i\varepsilon)^{-1} V' g_{\vec{K}'}^{(-)}.$$

Les $g_{\vec{K}}^{(+)}$ et $g_{\vec{K}'}^{(-)}$ sont les fonctions de L. S. qui correspondent au problème classique (avec $E' = E/\sqrt{1 - \beta^2}$, $V' = V/\sqrt{1 - \beta^2}$ à la place de E et V).

Posons $g_{\vec{K}}^{(+)} = t^{(+)} g_{\vec{K}}$, $g_{\vec{K}'}^{(-)} = t^{(-)} g_{\vec{K}'}$; il en résulte que $T^{(+)} \approx t^{(+)} 1$, $T^{(-)} \approx t^{(-)} 1$ (1 étant la matrice unité à quatre lignes et quatre colonnes).

Le principe variationnel donne

$$A = \{ V t^{(+)} + t^{(-)+} V - t^{(-)+} V t^{(+)} \} 1 + t^{(-)+} V (W - H_0 + i\varepsilon)^{-1} V t^{(+)}.$$

Nous pouvons prendre approximativement $A = (m_0 c^2/W) V' t^{(+)}$.

Alors $\mathcal{A} = (m_0 c^2/W)(g_{\vec{K}'}, V' g_{\vec{K}}^{(+)})$. Il en résulte que tout calcul fait

$$W_{\vec{K},\vec{K}'} = \varkappa 2N \left| f_0 + \frac{W}{m_0 c^2} f_1 + \left(\frac{W}{m_0 c^2} \right)^2 f_2 + \dots \right|^2 \frac{|1 - \beta^2 \sin^2\theta|^2}{1 - \beta^2},$$

où f_0, f_1, ... sont les termes classiques qui correspondent aux diverses approximations : $W_{K,\vec{K}'}$ (classique) $= \varkappa |f_0 + f_1 + \dots|^2$.

Nous remarquons que si $\beta \ll 1$, $W_{K,\vec{K}'} \sim W_{\vec{K},\vec{K}}$ (classique).

Si nous nous contentons de la première approximation de Born ($f_1 = f_2 = \dots = 0$), nous retrouvons la formule de Mott et Massey.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Détermination géométrique des couches* K, L, M *des atomes et ions* Be, F^-, Al^{+3}, Ca^{+2}, Rb^+, Hg. Note de Mme **Simone Odiot**, présentée par M. Louis de Broglie.

On poursuit l'étude des domaines associables aux différentes couches électroniques d'un atome.

On sait que l'on peut associer aux couches électroniques d'un atome dans un état à symétrie sphérique des couronnes sphériques dont les rayons sont définis par les minimums successifs de la densité radiale (1).

On a récemment étudié le cas de l'hélium dans son premier état excité et celui du lithium dans l'état fondamental (2).

On donne ici les résultats de cette même étude dans le cas d'autres atomes et ions dans des états représentables par les configurations suivantes :

$$\mathrm{Be}(1s)^2,\ (2s)^2,$$
$$\mathrm{F}^-(1s)^2,\ (2s)^2,\ (2p)^6,$$
$$\mathrm{Al}^{+3}(1s)^2,\ (2s)^2,\ (2p)^6,$$
$$\mathrm{Ca}^{+2}(1s)^2,\ (2s)^2,\ (2p)^6,\ (3s)^2,\ (3p)^6,$$
$$\mathrm{Rb}^+(1s)^2,\ (2s)^2,\ (2p)^6,\ (3s)^2,\ (3p)^6,\ (3d)^{10},\ (4s)^2,\ (4p)^6,$$
$$\mathrm{Hg}(1s)^2,\ (2s)^2,\ (2p)^6,\ (3s)^2,\ (3p)^6,\ (3d)^{10}\ (4s)^2,\ (4p)^6,$$
$$(4d)^{10},\ (4f)^{14},\ (5s)^2,\ (5p)^6,\ (5d)^{10},\ (6s)^2,$$

on utilise les fonctions radiales à symétrie sphérique du champ self consistent sans échange de Hartree (3). Ces fonctions monoélectroniques orthonormées dans tout l'espace sont tabulées en fonction de r en unité atomique (r, distance d'un point au noyau), ainsi que la charge électronique à l'intérieur d'une sphère de rayon r (4).

L'opérateur, densité électronique en un point r_0 étant monoélectronique et de la forme :

$\Sigma_i\,\delta(r_i - r_0)$ (i étant l'indice attaché au $i^{\text{ième}}$ électron), la densité en ce point est égale à (5);

$\Sigma_i\chi_i^2(r_0)$ [$\chi_i(r)$, fonction radiale attachée au $i^{\text{ème}}$ électron].

En posant $P_i = r\chi_i$ la densité électronique radiale est la fonction

$$u(r) = 4\pi\Sigma_i P_i^2 = 4\pi r^2 \Sigma_i\chi_i^2(r).$$

Dans le cas du Be, la fonction $u(r)$ présente un minimum pour une valeur :

$$r_{Km} = 1,125\,a_0.$$

De même, pour F^- et Al^{+3} on trouve respectivement

$$r_{Km} = 0,375\,a_0 \quad \text{et} \quad r_{Km} = 0,22\,a_0.$$

La courbe de densité électronique de Ca^{+2} passe par deux minimums, l'un

(1) R. Daudel, *Comptes rendus*, **235**, 1952, p. 886.

(2) H. Brion et S. Odiot, *Comptes rendus*, **237**, 1953, p. 616.

(3) On a vérifié que l'introduction des échanges ne modifie pas les résultats d'une façon appréciable.

(4) Hartree. — Be et Hg : *Proc. Roy. Soc.*, **149**, 1935, p. 210; Ca^{++} : *Proc. Roy. Soc.*, **164**, 1937, p. 167; Al^{+3}, Rb^+, F^- : *Proc. Roy. Soc.*, **151**, 1935, p. 96.

(5) *Cf.* par exemple Daudel, Laforgue et Vroelant, *J. Chim. Phys.*, **49**, 1952, p. 545.

à 0,13, l'autre à 0,64. Pour l'ion Rb^+ et le mercure, il apparaît, hormis, les premiers minimums

$$r_{Km} = 0{,}06\,a_0, \quad r_{Lm} = 0{,}265\,a_0 \quad \text{pour } Rb^+$$

et

$$r_{Km} = 0{,}025\,a_0, \quad r_{Lm} = 0{,}102\,a_0, \quad r_{Mm} = 0{,}278\,a_0 \quad \text{pour Hg}$$

qui délimitent, dans le cadre de cette définition, les couches K et L de Rb^+, K, L, M de Hg, des points d'inflexion de moins en moins nets au fur et à mesure que, pour un même atome, on aborde des couches plus éloignées du noyau.

Pour lever cette indétermination, on a constaté que la courbe représentant la somme des carrés des fonctions monoélectroniques P_i appartenant à une même couche coupe celles relatives aux couches voisines en des points peu différents de ceux qui correspondent aux minimums de la courbe de densité radiale. (On a vérifié cette proposition dans le cas du F^- et du Rb^+.)

Aussi, lorsqu'il est possible de le faire, ce qui est bien le cas des fonctions de Hartree, on peut rechercher la limite des couches à l'aide des intersections de ces courbes. C'est ainsi que l'on a trouvé pour

$$Rb^+, \quad r_{Mm} = 1{,}055\,a_0, \qquad Hg, \quad r_{Nm} = 0{,}93\,a_0.$$

Si l'on intègre la fonction $U(r)$ à l'intérieur des domaines limités par ces valeurs de r_m, on trouve des charges qui diffèrent peu de 2, 8, 18 et 32 comme le montre le tableau suivant :

Éléments...	Be.	F^-.	Al^{+3}.	Ca^{+2}.	Rb^+.	Hg.
r_{Km}	1,125±0,005	0,375±0,005	0,22±0,005	0,13±0,01	0,06 ±0,0025	0,025±0,0005
Charge.....	2,05 ±0,015	2,24 ±0,02	2,2 ±0,04	2,2 ±0,2	2,1 ±0,1	2 ±0,05
r_{Lm}	–	–	–	0,64±0,01	0,265±0,005	0,102±0,001
Charge.....	–	–	–	8 ±0,3	8 ±0,25	9,5 ±0,15
r_{Mm}	–	–	–	–	1,055±0,01	0,278±0,005
Charge.....	–	–	–	–	28,1 ±0,06	18,7 ±0,3
r_{Nm}	–	–	–	–	–	0,93 ±0,05
Charge.....	–	–	–	–	–	33 ±1

Les valeurs r_m sont données en unités atomiques.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur une image simple des phénomènes de fission nucléaire.* (II). Note (*) de M. **Daniel Curie**, présentée par M. Frédéric Joliot.

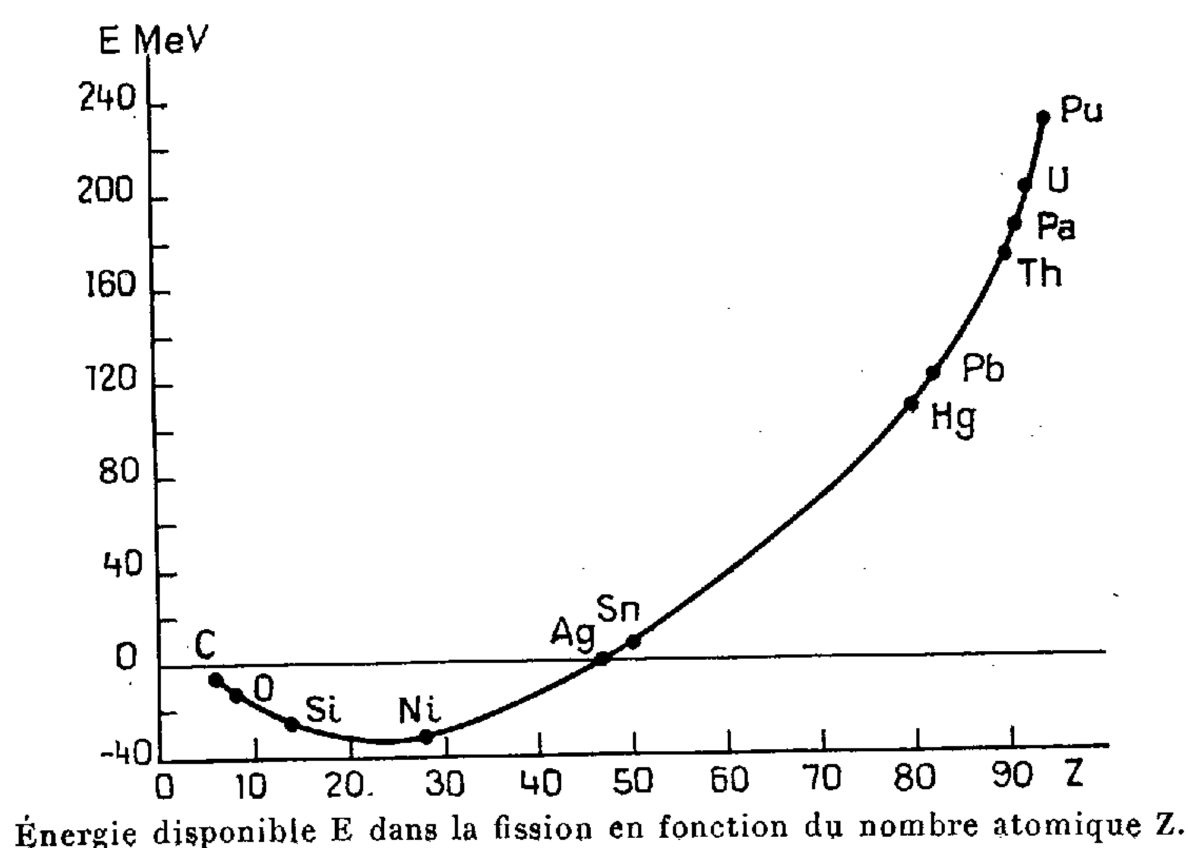
1. Dans une Note précédente [1], constatant que les considérations de barrière de potentiel et d'énergie disponible, dans le modèle de la goutte, ne conduisent pas à l'asymétrie observée de la fission, j'ai proposé de décrire la

(*) Séance du 16 novembre 1953.

[1] *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 1286.

fission par un autre modèle dans lequel le fragment léger et le fragment lourd ne joueraient plus des rôles symétriques.

Admettons qu'il y ait tendance, dans le noyau, à la formation d'un cœur doublement magique, même imparfaitement stable, recouvert d'une membrane mince de nucléons peu liée au cœur. Une fois déchirée, cette membrane se rassemble en un fragment léger, abandonnant en général quelques nucléons sur le cœur, celui-ci fournissant le fragment lourd. Ceci décrirait la fission aux basses énergies d'excitation. (Aux énergies élevées, il n'y a plus de cœur : on retombe sur la fission symétrique d'une goutte liquide homogène.)



Énergie disponible E dans la fission en fonction du nombre atomique Z.

Le cœur postulé est ^{132}Sn (50 protons + 82 neutrons). Il possède probablement lui-même en son intérieur un cœur à 20 protons et neutrons; mais c'est le cœur le plus externe qui intervient.

Considérons ainsi $^{235}U + n$. L'une des fissions les plus probables (fragment lourd ${}^{139}_{53}I \xrightarrow{4\beta} {}^{139}_{57}La$) correspondrait ainsi à l'abandon de 3 protons + 4 neutrons par la membrane. Si 2 neutrons sont émis, le fragment léger serait alors ${}^{95}_{39}Y \xrightarrow{3\beta} {}^{95}_{42}Mo$.

On voit que l'hypothèse de l'abandon de quelques nucléons sur le cœur (p et n en nombres comparables) conduit à des *rapports de masse* et à des *longueurs de chaînes* β acceptables.

Dans la Note précédente, j'ai indiqué deux arguments rendant plausible l'existence d'un tel cœur (examen des rayons nucléaires, période relativement longue des isotopes voisins ^{130}Sn et ^{131}Sn). Voici d'autres arguments appuyant les précédents :

2. *A l'appui d'un cœur à* 50 *protons*. — Selon Bethe (cf. *fig.*), la fission aurait lieu pour $Z \gtrsim 50$, la fusion au-dessous. Or $Z > 50$ est précisément la condition d'existence de la membrane dont l'arrachement constituerait la fission.

Actuellement, on ne peut rien conclure du fait que c'est plutôt pour $Z = 47$ que pour $Z = 50$ que l'énergie disponible semble s'annuler, car, d'une part les valeurs figurées ne sont probablement pas définitives, différant de parfois 20 MeV de celles, plus anciennes, de Bohr et Wheeler ([2]), et d'autre part, suivant le mode de fission envisagé (symétrique ou non), il y a des différences de quelques mégaélectron-volts [2 MeV pour ^{235}U ([3])].

3. *A l'appui d'un cœur à 132 nucléons.* — L'abandon par la membrane de quelques nucléons sur le cœur doit, si l'existence de celui-ci est réelle, être plus probable que l'arrachement de quelques nucléons au cœur. La courbe des rendements de fission doit alors montrer une chute brusque en dessous de $A = 132$. Or le rendement ([4]), qui est de 6,3 % pour $A = 139$ (maximum) et n'est tombé qu'à 4,5 % pour $A = 133$, passe à 0,5 % pour $A = 130$. La baisse est plus douce du côté de $A > 140$.

SUPRA-CONDUCTIBILITÉ. — *Sur une définition et le calcul des coefficients d'auto-induction des supra-conducteurs.* Note (*) de M. **Georges Philbert** présentée par M. Frédéric Joliot.

Soit un conducteur de volume V_i, parcouru par un courant I créant un champ magnétique $\vec{H}$. Le coefficient d'auto-induction interne L_i est défini par

$$\frac{1}{2} L_i I^2 = \int_{V_i} \frac{1}{2} \vec{H}^2 dV_i,$$

L_i dépend de la fréquence (effet pelliculaire). Nous nous proposons d'étendre sa définition au cas du supra-conducteur.

1. *Définition du coefficient d'auto-induction interne du supra-conducteur.* — Dans le supra-conducteur considérons le courant I de fréquence $\omega/2\pi$ résultant de la superposition d'une densité de courant normal $\vec{J}^{(n)}$ et d'une densité de supra-courant $\vec{J}^{(s)}$. Les phénomènes sont décrits par les équations de Maxwell et de London-V. Laue

$$E = \Lambda J^{(s)}, \qquad \vec{J}^{(n)} = \sigma \vec{E}, \qquad \vec{J} = \vec{J}^{(n)} + \vec{J}^{(s)},$$

écrites en unités Heaviside, où Λ est la constante de London et σ la conductibilité.

([2]) *Phys. Rev.*, 56, 1939, p. 426, table II.

([3]) P. Fong, *Phys. Rev.*, 89, 1953, p. 332.

([4]) *Rev. Mod. Phys.*, 18, 1946, p. 513; C. D. Coryell et N. Sugarman, *The Fission Products*, Mc Graw Hill, 1951, p. 2 000; L. E. Glendenin, E. P. Steinberg, M. G. Inghram et D. C. Hess, *Phys. Rev.*, 84, 1951, p. 860.

(*) Séance du 16 novembre 1953.

Introduisons les symboles complexes $\vec{\mathcal{E}}$, $\vec{\mathcal{H}}$, $\vec{\mathcal{J}}$, définis par $\vec{\mathcal{E}} = \vec{\mathrm{E}}e^{i\omega t}$ et les analogues, $\mathcal{E}^*$, $\mathcal{H}^*$, $\mathcal{J}^*$, les imaginaires conjuguées. En tenant compte de

$$\mathcal{H}^* \operatorname{rot} \vec{\mathcal{E}} - \mathcal{E} \operatorname{rot} \vec{\mathcal{H}}^* = \operatorname{div}\left[\vec{\mathcal{E}} \times \vec{\mathcal{H}}\right]$$

et de

$$\vec{\mathcal{J}}^{(n)} = i\omega\sigma\Lambda\,\vec{\mathcal{J}}^{(s)},$$

il vient

$$-\operatorname{div}\frac{1}{2}c\left[\vec{\mathcal{E}} \times \vec{\mathcal{H}}^*\right] = \frac{\overline{\mathrm{J}}^{(n)2}}{\sigma} + 2i\left[\frac{1}{2}\Lambda\,\overline{\mathrm{J}}^{(s)2}(1-\omega^2\Lambda) + \frac{1}{2}\overline{\mathrm{H}}^2\right],$$

$\overline{\mathrm{J}}^{(n)}$, $\overline{\mathrm{J}}^{(s)}$, $\overline{\mathrm{H}}$ sont les valeurs moyennes (réelles) de $|\vec{\mathrm{J}}^{(n)}|$, $|\vec{\mathrm{J}}^{(s)}|$, $|\vec{\mathrm{H}}|$. Aux fréquences non optiques ($\omega^2\Lambda \ll 1$), la partie imaginaire est égale au double de la somme des énergies magnétiques et du supra-courant. Par analogie avec le conducteur normal où $(1/2)\mathrm{L}_i\mathrm{I}^2$ s'identifie avec cette partie imaginaire, il paraît donc naturel de définir le coefficient L_i du supra-conducteur par

$$(2)\qquad \frac{1}{2}\frac{\mathrm{L}_i\overline{\mathrm{I}}^2}{c^2} = \int_{\mathrm{V}_i}\frac{1}{2}\left(\Lambda\,\overline{\mathrm{J}}^{(s)2} + \overline{\mathrm{H}}^2\right)d\mathrm{V}_i.$$

2. *Exemple de calcul du coefficient d'auto-induction d'un supra-conducteur.* — Considérons un supra-conducteur constitué par un fil cylindrique « épais » (de rayon $\mathrm{R} \gg c\sqrt{\Lambda}$), d'axe z. En coordonnées cylindriques (r, θ, z).

$$-\frac{1}{2}\operatorname{div} c\left[\vec{\mathcal{E}} \times \vec{\mathcal{H}}^*\right] = \frac{1}{2}c\,\frac{i\omega\Lambda}{1+i\omega\sigma\Lambda}\mathcal{J}_z\mathcal{H}_\theta^*,$$

$\mathcal{H}_\theta^*$ s'exprime à l'aide des fonctions de Bessel de $ik\mathrm{R}$ [1] avec

$$k = \frac{1}{c\sqrt{2\Lambda}}\left\{\left[1+(1+\omega^2\sigma^2\Lambda^2)^{\frac{1}{2}}\right]^{\frac{1}{2}} + i\left[(1+\omega^2\sigma^2\Lambda^2)^{\frac{1}{2}} - 1\right]^{\frac{1}{2}}\right\}.$$

De (1) et (2) on déduit après intégration

$$(3)\qquad \frac{1}{2}\frac{4i\overline{\mathrm{I}}^2}{c^2} = \frac{1}{2}\frac{\omega\Lambda\overline{\mathrm{I}}^2}{8\pi^2\mathrm{R}^3(1+\omega^2\sigma^2\Lambda^2)} \times\left\{1+\frac{2\mathrm{R}}{c\sqrt{2\Lambda}}\left[1+(1+\omega^2\sigma^2\Lambda^2)^{\frac{1}{2}}\right] + \frac{2\omega\sigma\Lambda}{c\sqrt{2\Lambda}}\left[(1+\omega^2\sigma^2\Lambda^2)^{\frac{1}{2}}-1\right]^{\frac{1}{2}}\right\}.$$

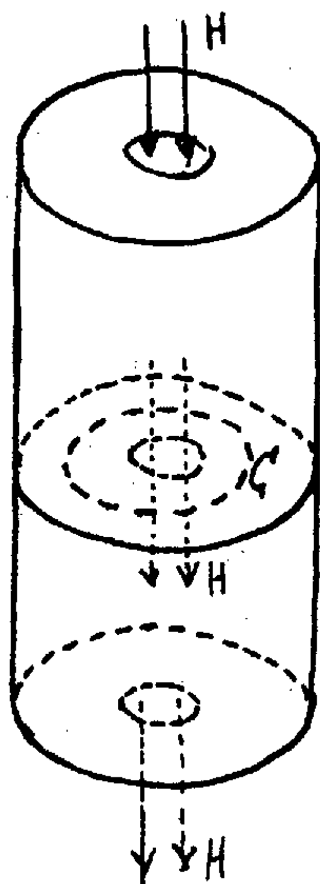
(3) fournit immédiatement la formule générale donnant L_i par unité de volume. Celle-ci se réduit à

$$(4)\qquad \mathrm{L}_i \approx \frac{\sqrt{\Lambda}}{4\pi^2\mathrm{R}^2c}\left(1+\frac{1}{4}\omega^2\sigma^2\Lambda^2\right)\qquad \text{si}\quad \omega\sigma\Lambda \ll 1.$$

---

[1] M. v. Laue, *Theorie der Supraleitung*, Springer, Göttingen, 1947.

Une intégration directe de l'énergie $(1/2)\Lambda \vec{J}^2 + (1/2)\vec{H}^2$ pour un supra-courant continu ($\omega = 0$) permet de retrouver la valeur (4). Le coefficient L_i est en ce cas égal au double de la valeur qu'il aurait si l'on tenait compte uniquement de l'énergie libre magnétique.



3. *Application à l'énoncé de la loi de persistance du flux.* — Considérons par exemple le cas d'un supra-conducteur multiplement connexe en forme de cylindre. Soient F le flux initial d'un champ H parallèle à son axe à travers une surface limitée par C, $L_i^{(s)}$ la partie de L_i affectant l'énergie du supra-courant. Si C est choisie sur la surface intérieure du cylindre, on démontre que

$$c\int_C \Lambda J_s^{(s)}\, ds = \frac{2L_i^{(s)} I}{c} = \frac{L_i I}{c},$$

où I est le courant parcourant le cylindre. L'équation de London

$$c\int_C \Lambda \vec{J}_s^{(s)}\, ds + \int_C \vec{A}_s\, ds = F$$

($\vec{A}$ est le potentiel vecteur du champ magnétique) se met donc sous la forme

$$\frac{L_i I}{c} + \frac{L_c I}{c} = F. \tag{5}$$

L'équation (5) est générale; si C est à une distance $r \gg c\sqrt{\Lambda}$ de la surface intérieure (supra-conducteur épais), l'intégrale curviligne de courant est nulle, et le terme $L_i I/c$ provient de la partie interne du flux magnétique.

DIÉLECTRIQUES. — *Variations de constante diélectrique de quelques matières plastiques en fonction du champ électrique.* Note de MM. **Guy Mesnard** et **Lucien Eyraud**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Le problème de la variation de la constante diélectrique des isolants en fonction du champ électrique a été traité du point de vue théorique (analogie avec le magnétisme) par divers auteurs (1); les rares mesures effectuées l'ont été surtout sur des liquides et leurs résultats sont incertains (2). Nous allons décrire un dispositif expérimental précis et donner des résultats obtenus avec les matières plastiques.

Le montage est dérivé de la méthode classique des doubles battements permettant de mesurer de très faibles variations de capacité. La substance étudiée forme le diélectrique d'un condensateur plan inséré dans le circuit oscillant d'un oscillateur à lampe du type Hartley. La fréquence des oscillations, qui était de quelques MHz, dépend de la constante diélectrique ε de la substance. Par battement de ces oscillations avec celles de l'oscillateur local d'un ondemètre hétérodyne, on obtenait une tension BF qui était étudiée en observant sur l'écran d'un oscillographe cathodique les figures de Lissajous qu'elle formait avec la tension fournie par un générateur BF réglable étalonné. Les alimentations de l'oscillateur expérimental et de l'ondemètre étant indépendantes et stabilisées, on pouvait ainsi mesurer une variation de fréquence de l'oscillateur de 10 Hz, ce qui correspond pour ε à une variation relative de l'ordre de 5.10^{-6}.

Pour l'application d'une haute tension continue au condensateur expérimental, le circuit oscillant contenait en série avec celui-ci un condensateur étalon très stable à vide : le pôle négatif de la haute tension était relié à la cathode de l'oscillateur et le pôle positif à la borne commune aux deux condensateurs par l'intermédiaire d'une self de choc et d'une résistance élevées afin d'éviter toute réaction appréciable de la source haute tension sur l'oscillateur.

Les variations de capacité du condensateur expérimental obtenues avec les matières plastiques doivent être attribuées essentiellement aux variations de ε dues à la polarisation diélectrique (polarisation induite et orientation des dipôles permanents); il faut tenir compte aussi des charges électriques présentes dans le diélectrique. L'attraction des armatures et

---

(1) P. Debye, *Polar Molecules*, *Chemical Catalog Co*, New-York, 1929, p. 109; H. Fröhlich, *Theory of Dielectrics*, Oxford University Press, London, 1949; C. J. F. Böttcher, *Theory of Electric Polarization*, Elsevier Pub. Co, 1952.

(2) J. Granier, *Les Diélectriques*, Dunod, 1948.

l'électrostriction ont des effets très réduits; on a limité au maximum ceux des pertes et de l'échauffement du diélectrique. Les plastifiants et les charges produisent des variations s'ajoutant à celles qui sont dues à la matière plastique proprement dite. L'état physique de ces substances n'est d'ailleurs pas rigoureusement uniforme; c'est ainsi que des échantillons donnaient des résultats différents suivant le sens dans lequel était appliqué le champ; il y a d'ailleurs des influences parasites (humidité,...). Nos mesures sont ainsi un moyen précieux d'étude de structures.

Des échantillons de chlorure de vinyle pur présentant divers degrés de polymérisation (ε entre 3,8 et 5,15) ont manifesté une croissance de ε avec le champ, surtout nette à partir de 12 000 V/cm; la variation relative de ε est de l'ordre de 2.10^{-4} lorsqu'on applique un champ de 50 000 V/cm. Une tendance à la décroissance se manifeste avec une constante de temps plus grande, de sorte que lorsqu'on diminue le champ après avoir atteint un maximum on trouve des valeurs de ε plus faibles puis une légère augmentation de ε lorsque le champ se rapproche de zéro. L'amplitude des variations diminue d'ailleurs en général lorsque l'on presse de plus en plus l'échantillon entre les armatures.

Les échantillons de chlorure de vinyle renfermant les plastifiants et charges usuels conduisent à une croissance beaucoup plus importante; ε varie particulièrement vite autour de 5 000 V/cm, puis on atteint une certaine saturation (analogie avec la courbe d'aimantation d'un corps ferromagnétique), avec une amplitude relative totale de variation atteignant quelques millièmes pour un champ de 100 000 V/cm. L'amplitude diminue encore quand la pression augmente, la saturation étant moins vite atteinte. Des effets d'hystérésis se manifestent; en particulier on observe, pour un échantillon que l'on vient de placer, et avant l'application du champ, une dérive de fréquence traduisant une évolution mécanique avant stabilisation. Des variations aussi importantes de ε peuvent entraîner des distorsions nettes dans les transports de hautes tensions alternatives par câbles.

Des échantillons de polyéthylène plastifiés ou chargés nous ont donné des résultats plus complexes. Quand le champ croît, ε décroît d'abord jusque vers 30 000 V/cm puis croît. Sur un échantillon pur on n'observe plus qu'une croissance d'allure parabolique. Une croissance a également été observée avec des échantillons de papier cellophane, de chlorydrate de caoutchouc, d'acétate de cellulose, d'isobutyrate de cellulose (échantillons commerciaux plus ou moins plastifiés et chargés), les variations étant beaucoup plus importantes que pour le chlorure de vinyle pur.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude physico-chimique des complexes de l'ion argent et de l'histidine en milieu alcalin.* Note de M[me] **Suzanne Valladas-Dubois**, présentée par M. Paul Pascal.

En milieu alcalin, l'histidine forme avec l'ion argent trois complexes differents : $|AAg_2|^+$ (pK_1 9,49), $|AAg|$ (pK_2 7,34), $|A_2Ag|^-$ (pK_3 8,9).

Après avoir montré que les complexes de l'histidine dépendent de sa forme ionique et par conséquent du pH de la solution, j'avais étudié dans une précédente Note (1) le comportement de cet amino-acide vis-à-vis de l'ion argent en milieu neutre, c'est un domaine où la forme AH de l'histidine prédomine par rapport à la forme A^-. Dans ce présent travail, j'ai recherché les complexes formés en milieu alcalin où, au contraire, la forme A^- est en excès.

J'ai utilisé la méthode des variations continues appliquée à l'absorption (2) et la méthode potentiométrique (2).

Méthode des variations continues. — L'étude a été faite sur des solutions de nitrate d'argent et d'histidine alcalinisée par la soude (pH 11). Avec des solutions équimoléculaires, on observe un maximum d'absorption très aigu pour 66 % de NO_3Ag, les deux constituants étant transparents aux longueurs d'onde utilisées. La position de ce maximum reste indépendante et de la concentration ($2,51.0^{-3}$ M, 10^{-3} M) (3) et de la longueur d'onde (2 400 à 2 800 Å). On peut supposer la formation d'un seul complexe absorbant correspondant à 2 mol de NO_3Ag pour 1 d'histidine.

L'étude des solutions non équimoléculaires permet (2) de calculer la stabilité du complexe $|AAg_2|^+$ formé.

Concentration en histidine (Γ).	Concentration en NO_3Ag (Γ').	$p = \frac{\Gamma'}{\Gamma}$.	Composition maximum (x).	pK_1 (4)
10^{-3}	$2,5.10^{-3}$	2,5	0,460	9,21
5.10^{-4}	$2,5.10^{-3}$	5	0,306	9,68
$3,33.10^{-4}$	$2,5.10^{-3}$	7,5	0,233	9,81

On met ainsi en évidence le complexe $|AAg_2|^+$, pK_1 9,49 qui correspondrait à l'histidinate d'argent $C_6H_7O_2N_3Ag_2 + H_2O$ isolé par Hedin (5) en milieu ammoniacal.

L'examen de la courbe d'absorption des solutions équimoléculaires indique

(1) *Comptes rendus*, **237**, 1953, p. 164.

(2) P. Job, *Ann. Chim.*, **9**, 1928, p. 113.

(3) En solution plus concentrée, il y a précipitation.

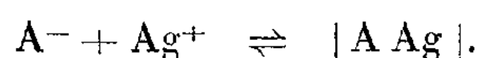
(4) K_1 est la constante d'équilibre de la réaction : $A^- + 2Ag^+ \rightleftharpoons |AAg_2|^+$.

(5) *Z. Physiol. Chem.*, **22**, 1896-1897, p. 194.

que cette propriété ne décroit pas régulièrement du maximum vers les pourcentages élevés en histidine, il se forme vraisemblablement d'autres complexes plus riches en ampholyte. Ils ont pu être étudiés par la méthode potentiométrique [2].

Méthode potentiométrique. — On mesure les variations de $[Ag^+]$ quand on ajoute progressivement 1 cm³ de NO_3Ag (N/10) dans 50 cm³ d'histidine; on opère ensuite pour différentes concentrations de l'amino-acide. Soit Γ et Γ'' les concentrations moléculaires de l'histidine et du nitrate d'argent dans la solution étudiée. Les solutions d'ampholyte, alcalinisées par la soude, ont été tamponnées par le tampon Kolthoff et Vleeschhouwer (pH 11,2). Au cours des mesures, ce tampon, de force ionique ($\mu = 0,162$), maintient sensiblement constants et le pH et la force ionique des solutions. Deux complexes ont été identifiés, leur zone d'existence dépend de la valeur de Γ :

1° $\Gamma \leq 2,5.10^{-2}$. — Le complexe correspond à 1 mol d'histidine pour 1 mol de NO_3Ag et se forme suivant la réaction



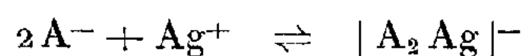
$$A^- + Ag^+ \rightleftharpoons |A\,Ag|.$$

Les résultats sont les suivants :

Γ	$2,5.10^{-2}$	$1,25.10^{-2}$	5.10^{-3}	$2,5.10^{-3}$	2.10^{-3}
pK_2	7,27	7,23	7,26	7,50	7,52

On identifie le complexe $|A\,Ag|$, électriquement neutre, pK_2 7,34

2° $\Gamma \geq 5.10^{-2}$. — Le complexe est formé par 2 mol d'histidine pour 1 mol de NO_3Ag, suivant la réaction



$$2A^- + Ag^+ \rightleftharpoons |A_2Ag|^-$$

L'expérience donne :

Γ	5.10^{-2}	10^{-1}	2.10^{-1}
pK_3	8,88	8,85	8,99

On détermine le complexe $|A_2Ag|^-$, pK_3 8,9.

Aux pH alcalins. l'histidine présente pour l'ion argent une forte affinité qui serait due à une grande réactivité des groupes fonctionnels NH_2 et imidazole. En milieu neutre, cette affinité est sensiblement moindre.

ÉLECTROCHIMIE. — *Sur la réalisation d'une cathode de mercure, renouvelée, de surface constante.* Note de Mme **Marie-Paule Simonnin** et Mlle **Marguerite Quintin**, présentée par M. Pierre Jolibois.

En polarographie classique la cathode est constituée par une goutte de mercure; pour chaque tension appliquée, le courant moyen observé est rendu indépendant du temps d'électrolyse par le renouvellement de la

goutte; mais au cours de la croissance de celle-ci la surface de la cathode varie continuellement.

Certains auteurs (1) utilisent une microélectrode de platine qui présente une surface constante. Malgré une forte agitation la polarisation reste moins semblable à elle-même, au cours de l'électrolyse que dans le cas d'une électrode à gouttes de mercure.

D'autres auteurs (2) utilisent une surface de mercure qui n'est renouvelée que par une forte agitation.

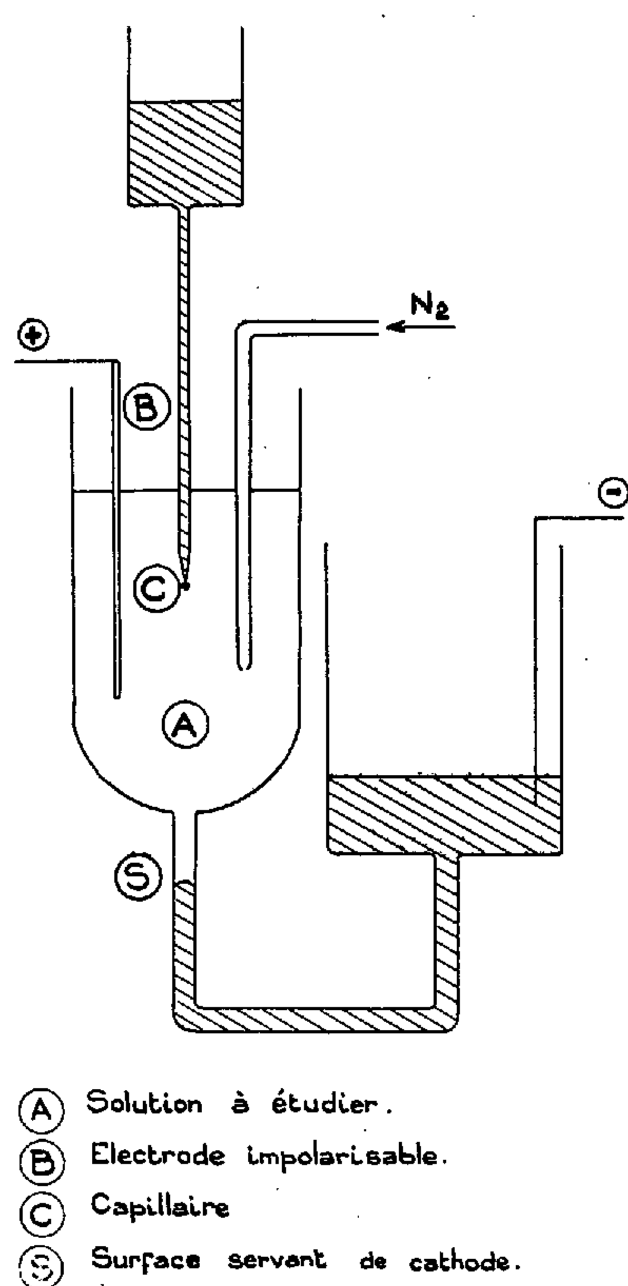


Fig. 1.

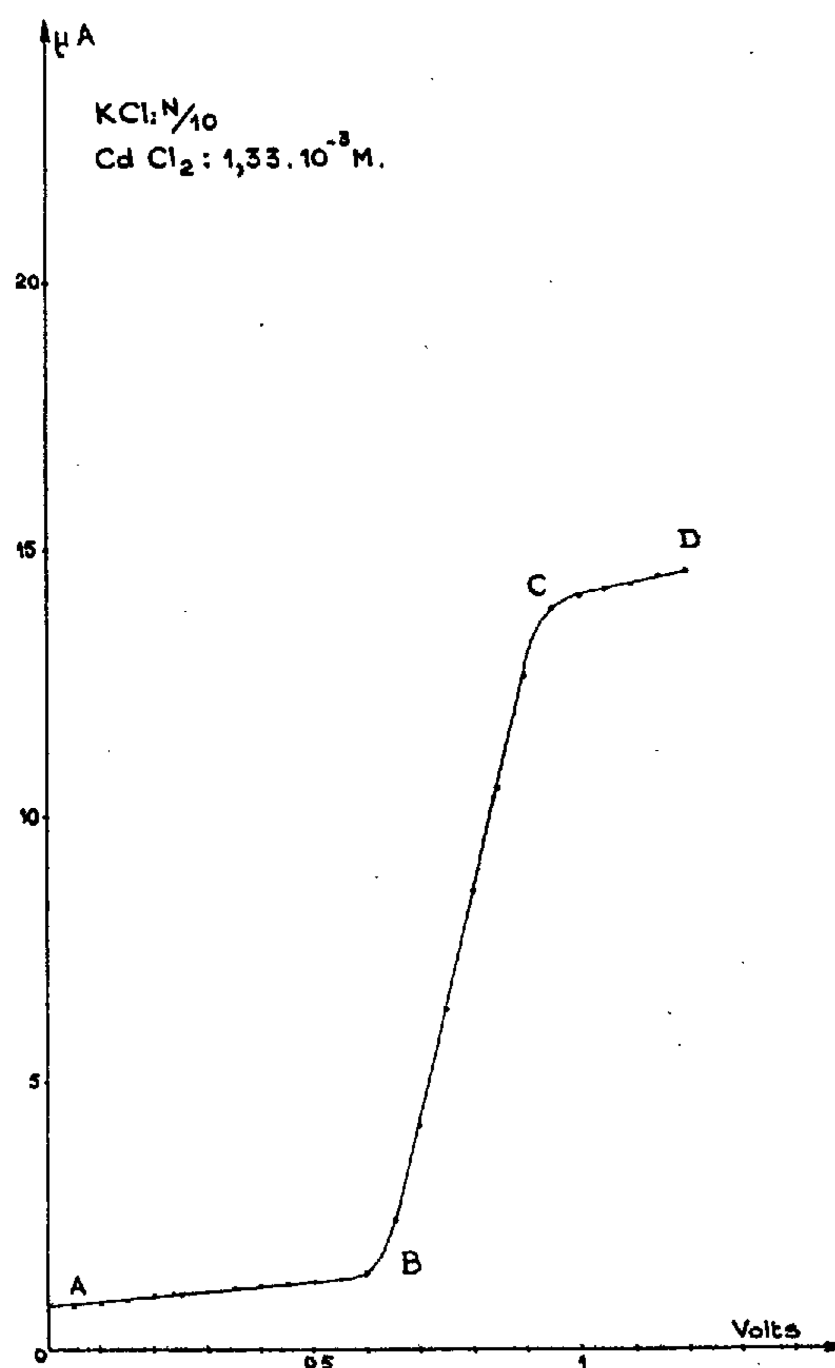


Fig. 2.

J'ai cherché à réaliser une cathode de surface constante et de polarisation bien définie, en employant une colonne de mercure contenue dans un tube fin. Le renouvellement est assuré par la chute de gouttes de mercure provenant d'un capillaire (3). La figure 1 représente le dispositif utilisé : La tension variable est appliquée entre cette surface constante S et une élec-

(1) H. A. Laïtinen et I. M. Kolthoff, *J. Phys. Chem.*, 45, 1941, p. 1079.

(2) T. S. Lee, *Anal. Chem.*, 24, 1952, p. 423.

(3) H. Coriou, J. Guéron, H. Hering et P. Lévêque, *J. Chim. Phys.*, 48, 1951, p. 55.

trode impolarisable (ici argent/chlorure d'argent) plongeant directement dans la solution à étudier. Cette solution contient un électrolyte indifférent (chlorure de potassium) et un électrolyte électroréductible beaucoup plus dilué. Un barbotage d'azote purifié destiné à éliminer l'oxygène dissous dans la solution, est maintenu pendant toute la durée de l'expérience, la partie de solution contenue dans le tube semi-capillaire, au-dessus de S, n'étant pas perturbée par ce barbotage.

A titre d'exemple, la figure 2 reproduit une courbe tension-courant obtenue avec ce dispositif. On voit que celle-ci présente l'allure des polarogrammes classiques : Courant résiduel AB, Décharge BC, Courant limite CD.

Il est bien évident que le barbotage d'azote pouvant se poursuivre pendant les mesures, la vague de l'oxygène est supprimée sans qu'il soit nécessaire d'ajouter à la solution une substance réductrice telle que du sulfite. En outre on n'observe pas, au voisinage du point C, de maximum dû à la substance électroréductible elle-même; il n'est donc pas nécessaire d'utiliser comme en polarographie classique un suppresseur de maxima tel que : gélatine, rouge de méthyle, ou bleu de méthylène.

En résumé, on voit qu'il est possible de réaliser une cathode de mercure, renouvelée, de surface constante, susceptible de donner des courbes tension-courant parfaitement reproductibles. Les avantages de cette cathode sur celles utilisées habituellement sont :

— le fait de présenter une surface constante;

— celui d'opérer directement sur la solution à étudier sans y faire aucune adjonction.

Elle paraît donc bien adaptée à l'étude de l'électrolyse.

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Sur le mécanisme de l'action du protoxyde d'azote comme comburant. Détermination du domaine d'inflammabilité des mélanges de ce gaz et de butane. Influence de l'azote et de l'oxygène.* Note (*) de MM. **Guy Pannetier** et **Adrien Sicard**, présentée par M. Paul Pascal.

Nous avons déterminé le domaine d'inflammabilité de mélanges de protoxyde d'azote et de butane (50 % environ de butane normal et 50 % d'isobutane) pour une propagation ascendante de la flamme dans un tube de 25 mm de diamètre intérieur et de 1 m de longueur. Ce domaine a été comparé à celui que donneraient dans les mêmes conditions, des mélanges ternaires butane-azote-oxygène, ces deux derniers gaz dans la proportion constante d'un tiers d'oxygène.

(*) Séance du 23 novembre 1953.

Les deux diagrammes (*fig.* 1) ont une dissemblance complète tant dans leurs allures aux basses pressions, que dans les valeurs franchement différentes des limites supérieures d'inflammabilité à la pression de 700 mm de mercure par exemple. Ceci exclut toute possibilité, dans une cinétique de l'action du protoxyde d'azote comme comburant, de la rupture de la molécule en ses constituants.

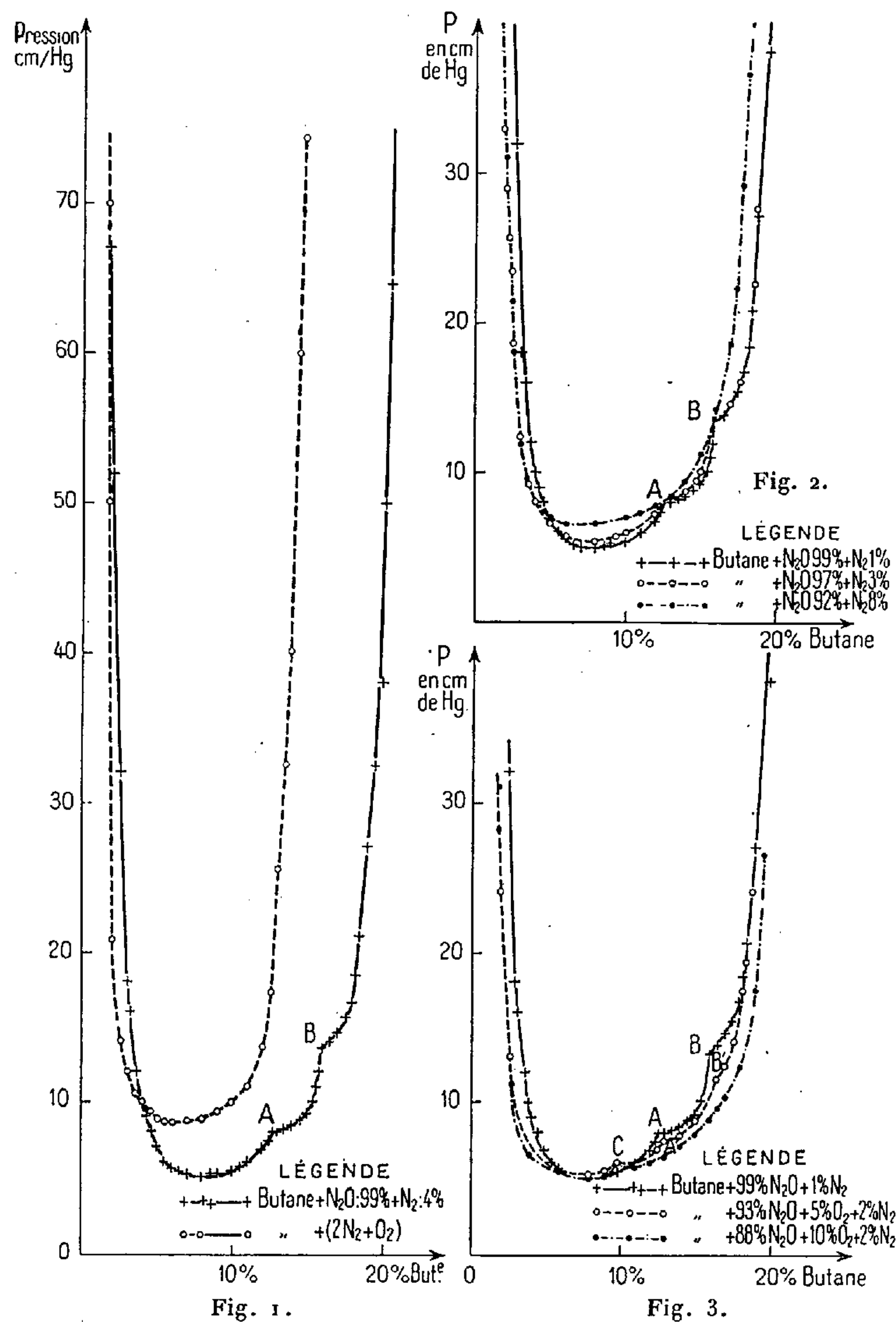


Fig. 1. Fig. 2. Fig. 3.

D'autres faits militent d'ailleurs en faveur de cet argument. Si la première étape de la combustion était d'abord une dissociation totale du composé azoté, l'addition de quantités croissantes d'azote ou d'oxygène au protoxyde, devrait régulièrement déformer le diagramme tout en en conservant l'allure. Or, si une faible quantité d'azote (3 %) conserve la même

limite supérieure d'inflammabilité, mais déplace pratiquement de moitié (0,95 % au lieu de 1,8 %) la limite inférieure sous une pression de 700 mm, le domaine d'inflammabilité établi dans ces conditions, possède encore les mêmes points singuliers qu'avec le protoxyde pratiquement pur. Ceci montre ainsi l'influence prépondérante du protoxyde. Par contre, pour 8 % d'azote c'est la limite inférieure qui est affectée (20 % au lieu de de 20,5 %) alors que la limite inférieure demeure ce qu'elle était avec 3 % d'azote, mais la courbe n'a plus aucun point de rebroussement (*fig.* 2).

L'action de l'oxygène (*fig.* 3) conduit aux mêmes conclusions. Tant que l'oxygène est en faible concentration (5 % du comburant total) l'action de l'oxygène se superpose à celle du protoxyde d'azote. Aux basses pressions le diagramme contient trois points singuliers : les deux premiers A et B au même endroit que dans le diagramme obtenu avec N_2O, le troisième C, dû au troisième constituant : l'oxygène. Puis, pour de plus fortes concentrations en oxygène (10 %), les points A et B dus au protoxyde s'effacent et seul le point C demeure.

Deux autres faits expérimentaux sont importants : d'une part, la production au cours de ces combustions de vapeurs nitreuses tout au moins pour des proportions du mélange inférieures à 7 % (mélange stœchiométrique), et la présence constante dans l'observation spectrale des flammes de butane et de N_2O des bandes de la molécule NO. Toutes ces observations ne peuvent se justifier qu'en admettant que le fonctionnement du protoxyde comme comburant débute au contact du carburant par la réaction



$$N_2O \rightarrow NO + \ldots.$$

Si le comburant est en excès (concentrations en butane inférieures au mélange stoechiométrique) l'excès de protoxyde ou de bioxyde d'azote formé par la réaction précédente, est thermiquement décomposé au passage de la flamme en azote et oxygène, et donne avec NO les vapeurs nitreuses observées.

L'ensemble de ces travaux et d'autres, actuellement en cours, tant avec l'hydrogène et les homologues inférieurs du butane, qu'avec du bioxyde ajouté à N_2O, préciseront l'action du protoxyde d'azote comme comburant.

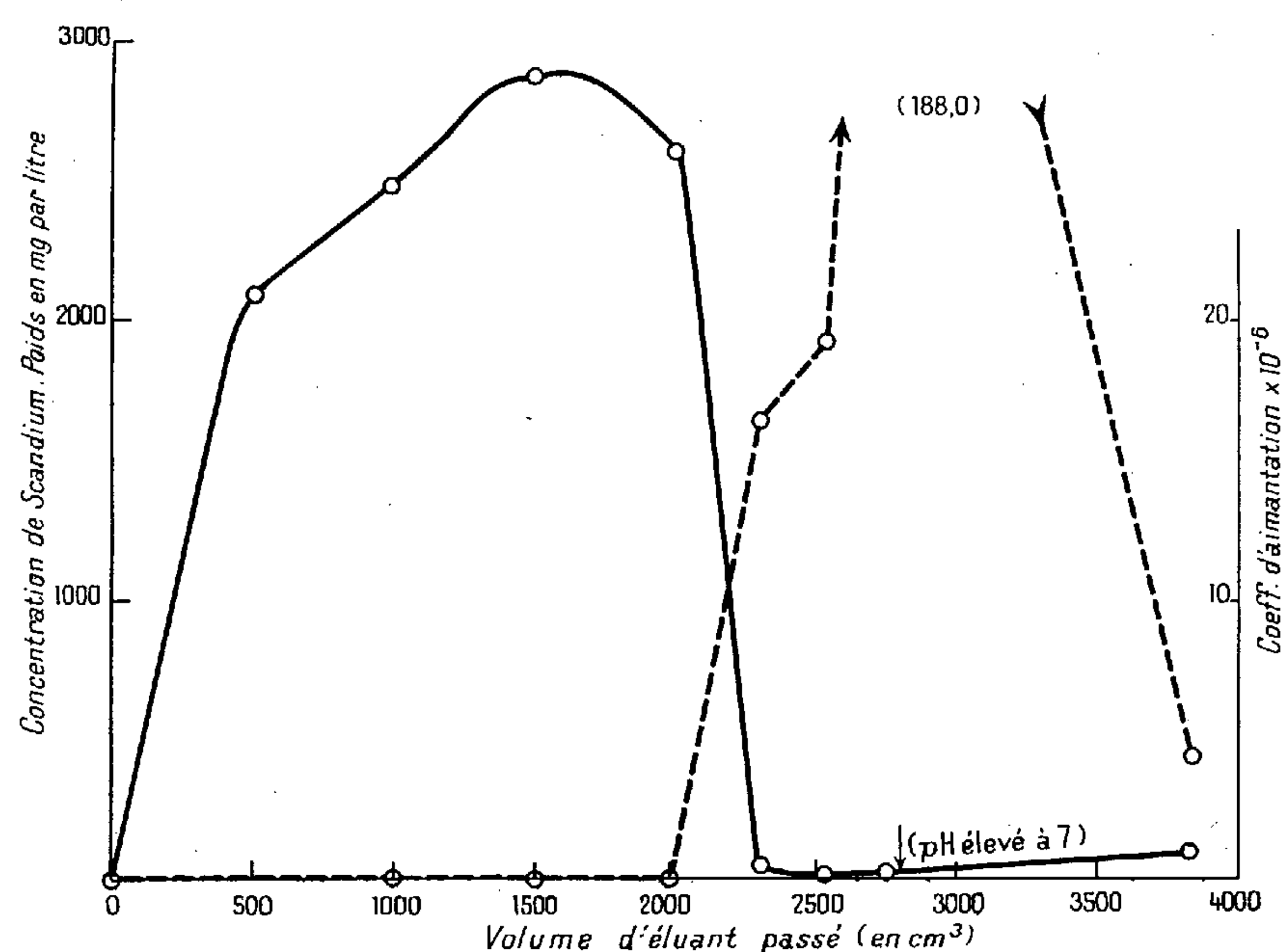
CHIMIE MINÉRALE. — *Utilisation des acides amino-polyacétiques pour la purification du scandium par échange d'ions.* Note (*) de MM. **Vasudeva K. Iya** et **Jean Loriers**, présentée par M. Paul Lebeau.

Les minerais de scandium contiennent toujours une certaine proportion de terres rares qui rendent la purification chimique de cet élément délicate.

(*) Séance du 16 novembre 1953.

L'un de nous a déjà signalé qu'une séparation efficace du scandium et des terres rares peut être obtenue par la méthode des échanges d'ions ([1]), en utilisant comme éluant des solutions d'acide citrique. L'emploi de ces solutions présentant divers inconvénients ([2]), nous avons pensé à les remplacer par des solutions de « célons », acides amino-polyacétiques complexants dont l'efficacité dans la séparation des terres rares par échange d'ions a déjà été éprouvée ([3]), ([4]), ([5]).

Dans la présente Note sont exposés les résultats obtenus en particulier avec l'acide nitrilo-triacétique (trilon) et l'acide éthylène-diamino-tétracétique (acide « enta »), qui permettent de réaliser d'excellentes purifications du scandium.



L'échangeur d'ions utilisé pour nos essais est une résine synthétique du type « Dowex 50 ». La colonne échangeuse d'ions de 115 cm de long et 3 cm de diamètre, peut recevoir des quantités de scandium brut correspondant à 15 g d'oxyde, et le mode opératoire est le suivant : la résine est amenée à la forme acide par passage d'une solution d'HCl à 5 %, puis le mélange de scandium et de terres rares en solution chlorhydrique est fixé sur la colonne

([1]) V. K. Iya, *Comptes rendus*, **236**, 1953, p. 608.
([2]) F. Trombe et J. Loriers, *Comptes rendus*, **236**, 1953, p. 1567.
([3]) J. Loriers et D. Carminati, *Comptes rendus*, **237**, 1953, p. 1328.
([4]) F. T. Fitch et D. S. Russell, *Canad. J. Chem.*, **29**, 1951, p. 363-371.
([5]) R. C. Vickery, *J. Chem. Soc.*, **835**, 1952, p. 4357; *Nature*, **170**, 1952, p. 665.

à pH 1,8. La résine est ensuite ramenée à la forme ammonium par rinçage avec une solution de $ClNH_4$, et l'on procède enfin à l'élution.

Nous avons d'abord employé comme éluant une solution d'acide nitrilotriacétique à 20 g/l, obtenue en dissolvant l'acide dans une quantité d'ammoniaque calculée, puis additionnée de 2 % d'acide acétique et ajustée à pH 4.

La figure 1 représente les résultats obtenus dans une expérience-type, dans laquelle on a traité 5,2 g d'oxyde de scandium brut. On a indiqué en fonction du volume d'éluant passé, d'une part (trait plein) la concentration de chaque fraction (en mg d'oxyde par litre), d'autre part (pointillé) la valeur de la susceptibilité magnétique χ, qui permet un bon contrôle de la pureté du scandium (l'oxyde de scandium est dia-magnétique avec χ voisin de zéro). Les courbes montrent que la sortie du scandium a lieu dès le passage du trilon, et qu'une séparation pratiquement totale du scandium et des terres rares est obtenue dans ces conditions. Des résultats encore meilleurs ont été obtenus en travaillant à flux ascendant, le mélange étant fixé initialement au bas de la colonne. Dans ce cas, la différence de masse atomique entre le scandium (M.A. 45,1) qui sort en premier, et les terres rares beaucoup plus lourdes (M.A. 138,9 à 175), favorise certainement la séparation.

Nous avons utilisé ensuite comme éluant des solutions d'acide éthylène-diamino-tétracétique dont le sel sodique est un produit commercial courant (célon E). Ce sel se dissout facilement dans l'eau sans addition d'ammoniaque. Nous avons trouvé cependant qu'une addition d'ions ammonium (sous forme d'acétate) avait une influence favorable sur la concentration du scandium dans l'éluat. Les résultats obtenus avec le célon E sont analogues à ceux que donne le trilon. Comme ce dernier, il permet d'obtenir des solutions de scandium beaucoup plus concentrées qu'avec l'acide citrique de sorte que le procédé se prête bien à la purification de quantités importantes de produits.

CHIMIE MINÉRALE — *Étude de la décomposition thermique sous vide de chlorures hydratés.* Note de Mme **René Lecuir** et M. **René Lecuir**, présentée par M. Paul Pascal.

L'étude, par diffraction électronique, de la décomposition thermique sous vide des chlorures hydratés Ni, Co, Mn, Cd, nous permet de mettre en évidence au cours de cette décomposition deux composés intermédiaires entre l'hydrate stable sous vide et l'oxyde produit final de cette décomposition.

L'étude de la décomposition sous vide dans l'appareil de diffraction électronique des chlorures de magnésium et de cobalt, a fait l'objet de publications antérieures (1). Nous précisons dans cette Note le mode de

(1) Mme Lecuir et M. R. Lecuir, *Comptes rendus*, **234**, 1952, p. 93 et 832; **235**, 1952, p. 946.

décomposition des chlorures hydratés de magnésium, nickel, cobalt, manganèse, cadmium, dont les chlorures anhydres, les hydroxydes et les oxydes sont respectivement isomorphes. Cette décomposition est effectuée par chauffage dans l'appareil de diffraction, dans des conditions où une action propre du faisceau d'électrons peut être tenue pour négligeable.

De 20 à 200°, les premiers clichés présentent des bandes floues correspondant à des équilibres entre le sel hydraté stable sous vide et un premier type de sel basique.

Ces diagrammes présentent des distances réticulaires proches de celles observées sur le sel anhydre. On observe simplement une différence d'intensité des raies correspondantes et, dans les diagrammes électroniques, les diffractions 006.

On peut donc admettre pour ce premier type de sel la structure rhomboédrique du sel anhydre. Les paramètres de la maille exprimés dans le système hexagonal sont :

Sel	Mg.	Ni.	Co.	Mn.	Cd.
c	17,25	17,10	17,40	17,40	17,40
a	3,36	3,42	3,50	3,63	3,90

Dans l'appareil, c'est-à-dire sous vide, les molécules d'eau des hydrates stables dans ces conditions, conduisent par hydrolyse interne à l'élimination de l'acide chlorhydrique et formation d'hydroxyles qui occupent dans la maille rhomboédrique les positions des ions Cl^{+} éliminés. Ces composés seraient du type $Cl(2-x)M(OH)x$ ils peuvent être rapprochés des produits préparés par voie humide entre l'hydroxyde et la solution de chlorure, lorsque la teneur en hydroxyde ne dépasse pas une molécule d'hydroxyde pour une molécule de sel.

Sauf pour le chlorure de magnésium, où l'on passe directement à l'oxyde, cette structure reste stable jusqu'à des températures de l'ordre de 300 à 350°, puis la destruction de l'équilibre de ce réseau se traduit par l'apparition de diagrammes dans lesquels des raies peu nombreuses se superposent aux diagrammes d'intensité décroissante de la structure précédente. Bien que la précision des lectures des clichés ne puisse être comparée à celle qui caractérise les rayons X, ces raies peuvent être interprétées par la formation de composés de structure hexagonale, qui sont caractérisées par les paramètres suivants, l'axe c de la cellule élémentaire étant très supérieur à l'axe c de l'hydroxyde.

Sel	Ni.	Co.	Mn.	Cd.	Cd chauffe rapide.
c	9,30	10,50	10,80	13,2	14,10
a	3,26	3,20	3,40	3,70	3,70

On doit noter que pour le chlorure de cadmium, une vitesse de chauffe rapide conduit à un désordre tel qu'apparaît un diagramme d'anneaux flous, puis la réorganisation du réseau donne naissance à un composé dont l'axe c est supérieur à celui du composé obtenu au cours d'une expérience à vitesse de chauffe plus lente.

Comme la diffraction électronique montre qu'on passe directement de la structure hexagonale du sel basique à celle de l'oxyde et comme d'autre part l'anion ne contient pas d'oxygène, l'élimination du chlore se poursuit nécessairement sous forme d'acide chlorhydrique, sans qu'il nous soit possible actuellement de préciser si l'élimination du chlore se fait progressivement ou par disparition de plans privilégiés. On doit donc conclure que les structures précédant la formation de l'oxyde sont caractérisées par une maille comportant la présence d'oxygène, indépendamment des Cl et OH résiduels, et que ses composés peuvent être représentés par une formule du type $aCl(2-x)$, $M(OH)_x$, bMO.

Les chlorures hydratés de Mg, Ni, Co, Mn, Cd, lorsque l'hydrate stable est formé sous vide, retiennent énergiquement une eau de constitution dont le départ ne peut être réalisé sans destruction du composé. La diffraction électronique permet de constater que cette décomposition se produit avec un dégagement d'acide chlorydrique dû à la réaction du chlore sur l'eau d'hydratation résiduelle.

Entre le sel hydraté et l'oxyde, la substitution dans le réseau des ions Cl (éliminés sous forme d'acide chlorhydrique) par des hydroxyles, se produit en donnant un réseau analogue à celui du sel anhydre.

Lorsque l'élimination du chlore se poursuit à des températures de l'ordre de 300° en détruisant les hydroxyles, le réseau devient instable et la structure de ces premiers types de sels basiques est détruite, soit pour donner l'oxyde directement (magnésium), soit pour donner une deuxième structure stable caractérisée déjà par l'existence de l'oxygène à côté des hydroxyles et des chlores. Puis le dernier stade de décomposition aboutit à l'oxyde pur.

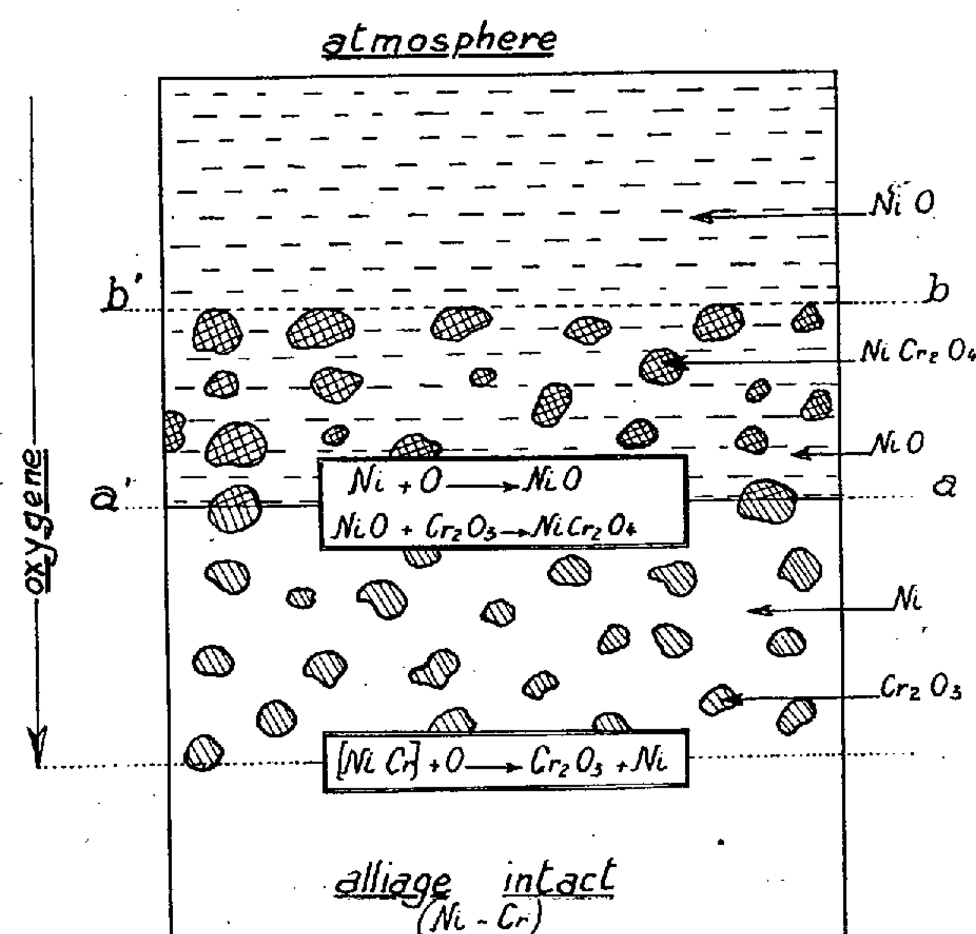
CHIMIE MINÉRALE. — *Étude comparée du mécanisme de l'oxydation des alliages binaires fer-chrome, nickel-chrome et nickel-aluminum.* Note de MM. **Jean Moreau** et **Jacques Bénard**, présentée par M. Pierre Chevenard.

Dans une Note précédente ([1]) l'un de nous a analysé le mécanisme de l'oxydation d'alliages binaires fer-chrome de composition variable à des tem-

([1]) J. Moreau, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 85.

pératures suffisamment élevées pour que la réaction soit active et donne naissance à des couches d'oxyde d'épaisseur appréciable. Nous avons eu la possibilité de compléter et d'étendre cette étude à une gamme d'alliages binaires faiblement alliés possédant des caractéristiques comparables du point de vue de l'oxydation. Nous nous sommes adressés aux binaires nickel-chrome ($0 < Cr\ \% < 10$) et nickel-aluminium ($0 < Cr\ \% < 5$). L'examen des échantillons, oxydés à l'air à des températures variant de 800 à 1300° C suivant les cas a été fait au moyen de la diffraction des rayons X et de la micrographie sur sections polies.

L'ensemble des résultats expérimentaux conduit à proposer pour ces alliages, lorsqu'ils sont soumis à une oxydation rapide, un mécanisme commun de réaction qui peut être schématisé comme il est indiqué dans la figure. Nous le décrirons en prenant comme exemple l'alliage binaire nickel-chrome à 5 % Cr dans lequel le nickel, constituant dominant, est en même temps l'élément le moins oxydable.



L'examen des échantillons après oxydation permet de distinguer trois régions :

1° A l'intérieur de la phase métallique, au voisinage immédiat de sa surface (a, a'), une couche mixte métal-oxyde composée de granules d'oxyde Cr_2O_3 dispersés dans du nickel pur.

2° Une région biphasée intermédiaire (a, b) constituée par des granules de chromite de nickel $NiCr_2O_4$ présentant la structure cubique des spinelles ($a = 8,30$ Å), dispersés dans une matrice d'oxyde de nickel NiO ($a = 4,17$ Å).

3. En contact avec l'atmosphère, une région constituée par de l'oxyde de nickel NiO pur.

Les alliages nickel-aluminium oxydés présentent une morphologie analogue, mais dans ce système, ce sont des granules d'alumine qui sont dispersés dans la couche mixte interne et des granules d'aluminate de nickel (a=8,05 Å) dans la phase NiO. L'aspect des alliages fer-chrome ($0 < Cr\ \% < 7\ \%$) oxydés décrit dans la Note déjà citée est analogue au précédent. On observe en particulier une région dans laquelle des granules de chromite de fer $FeCr_2O_4$ sont dispersés au sein de FeO et une couche mixte de granules de Cr_2O_3 dispersés dans le métal sous-jacent; cette dernière qui n'apparaît que pour les alliages à faible teneur n'avait pas été décrite dans la Note précédente. On note en outre que, dans ce système, le métal de base (fer) donne naissance successivement aux trois oxydes FeO, Fe_3O_4, Fe_2O_3, tandis que dans les alliages à base de nickel, ce métal ne donne naissance qu'à un seul oxyde.

La formation dans tous ces alliages d'une couche mixte métal-oxyde au voisinage de la surface est à rapprocher des observations faites par différents auteurs au cours de l'oxydation de certains alliages à base de cuivre ([2]) et d'argent ([3]). L'oxygène provenant des oxydes compacts superficiels (NiO ou FeO) diffuse au sein du métal et réagit sélectivement sur le constituant le plus oxydable (Cr ou Al) qui s'élimine ainsi de la phase métallique. En particulier des mesures précises du paramètre cristallin par la méthode en retour montrent qu'il se forme du nickel pur dans cette région. Ce résultat est en accord avec les observations faites antérieurement par Chevenard et Waché ([4]) au moyen de l'analyse thermomagnétique sur un alliage Ni—Cr à 5,2 % Cr. Le développement de cette couche mixte est subordonné à la diffusion de l'oxygène qui s'effectue suivant une loi parabolique, comme nous avons pu le montrer en étudiant la cinétique de déplacement du front de réaction dans ces systèmes d'alliages. Il ne semble pas que la diffusion s'opère d'une manière plus rapide aux limites intercristallines.

Dans la région immédiatement supérieure, les granules de Cr_2O_3 ou Al_2O_3 formés dans les conditions précédentes se trouvent en contact avec l'oxyde compact du métal de base et se combinent à celui-ci pour donner les granules de spinelle $FeCr_2O_4$, $NiCr_2O_4$ ou $NiAl_2O_4$.

Le mécanisme qui vient d'être exposé peut être étendu à de nombreux alliages binaires dans lesquels le constituant le plus oxydable figure en proportions peu élevées. Il ne se manifeste toutefois que dans les zones de températures où la réaction est active. Nous nous proposons de décrire dans un prochain Mémoire les modifications qu'il subit lorsque la vitesse d'oxydation se trouve ralentie par suite d'un changement de la composition ou d'une diminution de la température.

([2]) F. N. Rhines, *Trans. A. I. M. E.*, **137**, 1940, p. 246; *Journal of Corrosion*, **4**, n° 2, 1947, p. 15.

([3]) J. L. Meijering et M. J. Druyvesteyn, *Philips Res. Rep.*, **2**, 1947, p. 81 et 260.

([4]) *Rev. Mét.*, **14** (mai-juin 1948).

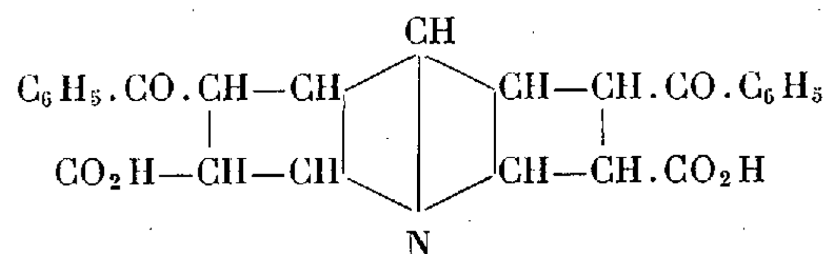
CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'acide benzoylacrylique. Action des amines secondaires et tertiaires.* Note de MM. **Joseph Bougault** et **Pierre Chabrier**, présentée par M. Marcel Delépine.

Dans deux Notes précédentes ([1]) nous avons montré les modalités selon lesquelles l'acide benzoylacrylique $C_6H_5.CO.CH{=}CH.CO_2H$ fixe, sur sa liaison éthylénique, l'ammoniaque, et les bases organiques primaires. Pour compléter cette étude, nous avons examiné comment se comportent les amines secondaires et tertiaires.

1. La plupart des amines secondaires examinées, à deux exceptions près (la morpholine et la pipérazine) ne se fixent pas sur la liaison éthylénique de l'acide benzoylacrylique.

Les amines tertiaires, comme on pouvait le prévoir, sont également sans action.

Nous avons cependant observé que l'une d'elles, la pyridine, est susceptible de se lier avec l'acide benzoylacrylique, mais suivant un mode très spécial. Il s'agit ici d'une liaison diénique formée de la combinaison d'une molécule de pyridine avec deux molécules d'acide benzoylacrylique, ce qui conduit au schéma suivant (ou à un isomère).



Si à une solution éthérée de pyridine (1 mol) on ajoute 2,5 mol d'acide benzoylacrylique, on recueille après 48 h, un abondant précipité cristallisé; l'excès d'acide benzoylacrylique restant dissous dans l'éther. Le composé isolé fond à 123°. Il est insoluble dans l'éther, un peu soluble dans l'alcool, un peu soluble dans l'eau bouillante d'où il cristallise inaltéré par refroidissement.

Stable en solution acide dilué, il est très sensible en réaction alcaline et l'odeur de pyridine apparaît rapidement, même à froid. Cependant il donne des sels stables avec les métaux alcalins à condition de ne pas dépasser la neutralité pendant la saturation de l'acide.

L'acide benzoylacrylique se lie également, et sans doute dans les mêmes rapports avec d'autres corps dérivés de la pyridine, en particulier avec l'acide β-nicotinique et avec l'amide de ce dernier acide. Les composés correspondants sont à l'étude.

([1]) *Comptes rendus*, **226**, 1948, p. 1378, et **230**, 1950, p. 2122.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur une méthode de préparation de cétones symétriques supérieures éthyléniques ou saturées.* Note de M. **René Clément**, présentée par M. Charles Dufraisse.

Les modifications apportées à la méthode de Piria de préparation des cétones par Eastearfield et Taylor (1) ont permis d'en étendre l'application aux cétones symétriques supérieures comme la stéarone. Mais cette méthode ne donne qu'un rendement faible dans le cas des cétones éthyléniques (10 à 15 %); le chauffage à des températures élevées (280 à 330°) entraîne une isomérisation notable des produits obtenus, ainsi que l'ont observé les auteurs précités.

Au cours de précédents travaux (2), nous avions signalé la préparation de la stéarone, avec un rendement de 90 %, à partir de l'α-stéarylstéarate d'éthyle. La palmitone s'obtient de même. Nous avons cherché à étendre cette méthode à la préparation des cétones symétriques insaturées.

Les esters d'acides gras insaturés sont condensés à 135-140° en présence d'hydrure de sodium. Les β-céto esters obtenus sont décomposés par action de la potasse alcoolique à l'abri de l'air. Les cétones correspondantes sont isolées facilement de la solution alcoolique dans laquelle elles sont peu solubles.

Le tableau I donne les constantes physiques relatives aux esters éthyliques de départ, aux β-céto esters formés et aux cétones correspondantes, avec le rendement de l'opération.

Tableau I.

Ester éthylique de l'acide.	n_D^{25} de l'ester.	n_D^{25} du β-céto ester.	Cétone correspondante.	Rendement en cétone (%).
Undécylénique	1,4359	1,4615	F 46°	73
Oléique	1,4494	1,4674	F 40°	65
Élaïdique	1,4515	1,4700	F 70°	68
Érucique	1,4533	1,4707	F 48°	65
Linoléique	1,4585	1,4740	n_D^{25} 1,4810	60

Le tableau II renferme les résultats d'analyse des cétones obtenues.

Nous avons constaté que la linoléone est fortement oxydable au contact de l'air.

Les rendements signalés ont été obtenus sans prendre de précautions particulières et sont sans doute susceptibles d'amélioration.

Il est aussi à remarquer que certains points de fusion sont inférieurs à ceux précédemment publiés (oléone, 59°,5; érucone, 50-60°) (1). Ceci n'a rien

(1) *J. Amer. Chem. Soc.*, 99, 1911, p. 2298-2306.

(2) *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 718.

d'anormal, car l'isomérisation *cis-trans* partielle des cétones envisagées augmente considérablement leur point de fusion.

TABLEAU II.

Cétone.	Indice d'iode trouvé.	Indice d'iode calculé.	Poids moléculaire trouvé.	Poids moléculaire calculé.	Analyse élémentaire trouvé.	Analyse élémentaire calculé.
Undécylénone.......	162	165,5	305	306	C 82,05 H 12,54	82,26 12,52
Oléone.............	100	100	495	503	C 83,31 H 13,08	83,56 13,23
Élaïdone...........	99,5	100	498	503	C 83,27 H 13,14	83,56 13,23
Érucone............	79	82,5	622	615	C 83,88 H 13,21	83,95 13,44
Linoléone..........	190	203,5	496	499	C 84,13 H 12,59	84,26 12,53

Nous avons pu constater que le traitement subi dans la préparation ci-dessus n'entraîne pas d'isomérisation appréciable des chaînes carbonées mises en jeu.

Ces divers résultats permettent d'envisager une méthode générale de préparation des cétones symétriques supérieures saturées et insaturées avec un rendement acceptable.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Nouvelles synthèses de nitrites nitrates et de nitrates-alcools par action du peroxyde d'azote sur l'oxyde de propylène.* Note de Mlle **ANNE-MARIE PUJO** et M. **JACQUES BOILEAU**, présentée par M. Charles Dufraisse.

Par action du peroxyde d'azote sur l'oxyde de propylène, en présence ou non de solvants nous avons obtenu des esters nitreux-nitriques qui, par méthanolyse, conduisent aux nitrates-alcools. La méthode d'obtention des nitrates-alcools par cette voie est générale.

La récente communication de Nichols (1) au sujet de la préparation d'esters nitriques par addition d'acide nitrique sur l'oxyde d'éthylène nous a incités à publier une partie des résultats de nos recherches concernant l'action du peroxyde d'azote sur l'oxyde de propylène.

Par action du peroxyde d'azote en milieu chloroformique sur l'oxyde d'éthylène, Darzens (2) obtient l'ester nitrique de l'alcool β-nitroéthylique qui par saponification conduit à l'alcool β-nitroéthylique.

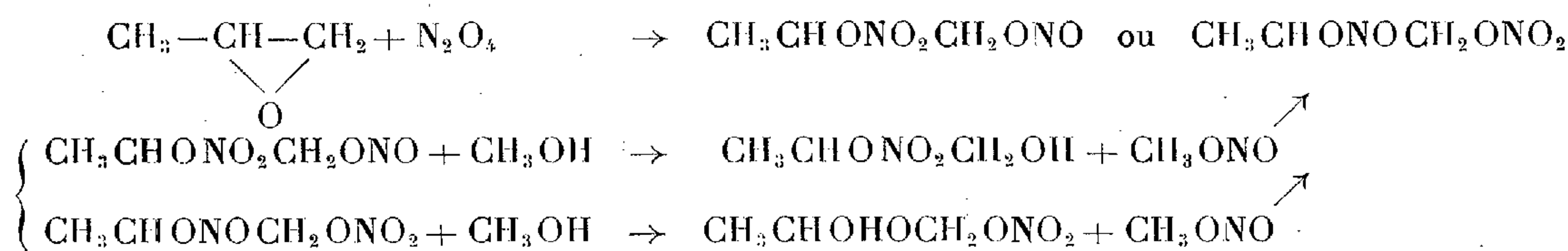
---

(1) NICHOLS, MAGNUSSON et INGHAM, *J. Amer Chem. Soc.*, **75**, 1953, p. 4255.

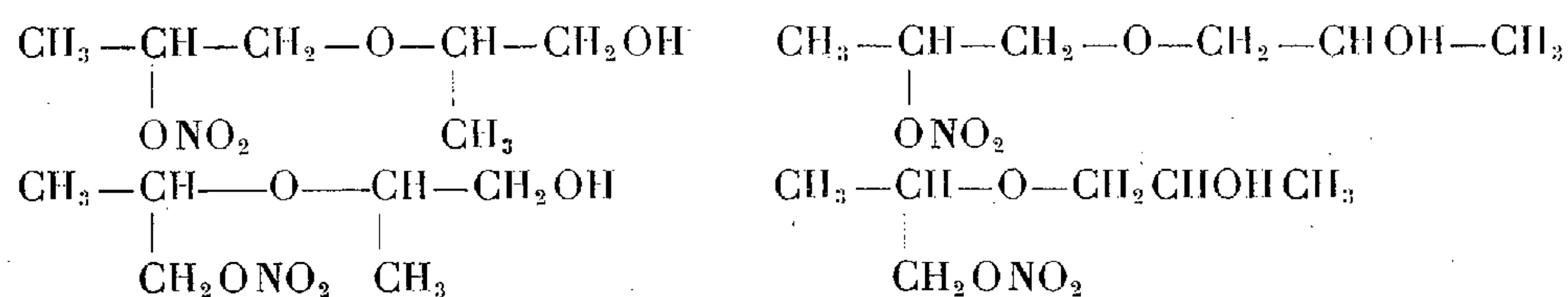
(2) *Comptes rendus*, **229**, 1949, p. 1148.

Par la méthode de Darzens, nous n'avons pu obtenir de nitro-alcool mais l'ester nitreux-nitrique qui par méthanolyse conduit au nitrate-alcool.

Pour l'oxyde de propylène nous avons les réactions suivantes :



En réalité la réaction ne s'arrête pas à ce stade et donne des produits condensés de formule générale $C_6H_{13}O_5N$ correspondant à l'un des quatres isomères



Il semble que la condensation ne se poursuive pas loin au delà de ce stade.

Mode opératoire. — Il peut être celui de Darzens, avec ou sans solvant (chloroforme, éther). Le rendement atteint 75-80 %.

L'huile jaune obtenue peut être soit distillée (séparation des esters nitreux-nitriques) soit traitée par l'alcool méthylique) (1,5 mole par mole de nitrite nitrate) pour obtenir l'alcool-nitrate. L'obtention de l'alcool nitrate à partir de son ester nitreux est quantitative.

Ester nitreux-nitrique du propylène glycol (corps peu stable). — $É_{20}$ 68-70°; $n_D^{19°}$ 1,4205; d_{21} 1,256.

*Propanol-*1 *nitrate-*2 *ou son isomère.* — $É_{0,1}$ 60-61°; $n_D^{19°}$ 1,4370; d_{21} 1,234.

$C_3H_7O_4N$, calculé % C 29,74; H 5,78; N 11,50; trouvé %, C 29,08; H 5,93; N 11,48.

*Propanol-*1 *oxy-*2 *propanonitrate-*2 *ou ses isomères.* — $É_{0,1}$ 79-80°; $n_D^{19°}$ 1,4420.

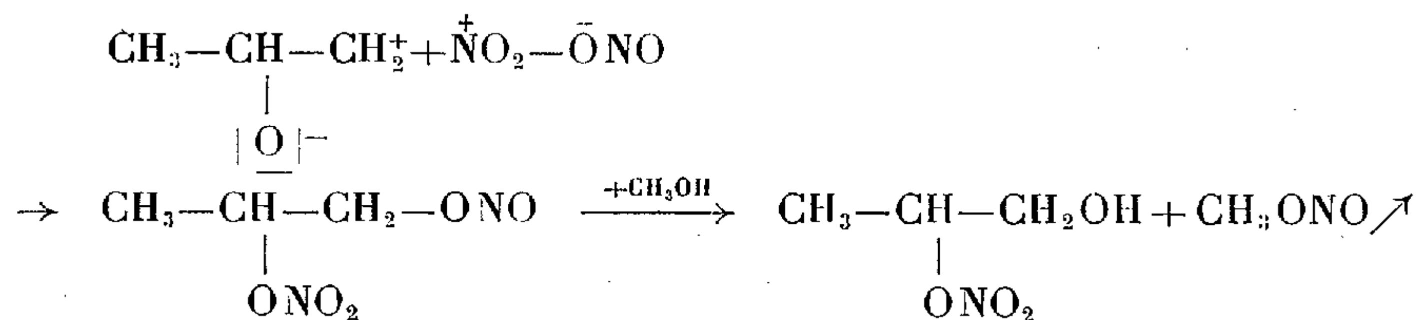
$C_6H_{13}O_5N$, calculé % C 40,22; H 7,26; N 7,82; trouvé %, C 39,67; H 7,22; N 8,07.

Caractérisation des nitrates alcools. — Par examen aux infrarouges les bandes —ONO_2, 1635-1290 cm^{-1} et —OH à 3 400 cm^{-1} ont pu être mises en évidence. Pas de bande —NO_2. Par nitration avec un sulfo-nitrique 50/50 nous avons pu identifier le dinitrate de propylène glycol qui est connu. Avec un sulfonitrique à 62,24 % de NO_3H nous avons obtenu le dinitrate de dipropylène glycol. ($É_{0,1}$ 100°; n_D^{15} 1,4460; d_{21} 1,2310) (inconnu dans la littérature).

Identification des deux isomères du mononitrate de propylène-glycol. — Par oxydation au moyen du mélange acétochromique nous avons obtenu une huile qui par action de l'alcool méthylique en présence de SO_4H_2, donne le nitrate du lactate de méthyle $CH_3CHONO_2COOCH_3$.

Ce double ester a été identifié avec celui obtenu par nitration, avec un acétonitrique 50-50, du lactate de méthyle ($É_{16}$ 70°; n_D^{18} 1,4180).

Nous n'avons pu au cours de différents essais d'oxydation, mettre en évidence le nitrate de l'acétol $CH_3COCH_2ONO_2$ qui résulterait de l'oxydation du nitrate-1 propanol-2. La formation du nitrate-2 propanol-1 pourraît s'expliquer ainsi



En résumé, l'action du peroxyde d'azote sur l'oxyde de propylène en milieu anhydre, donne, après méthanolyse, des mononitrates de propylène et de dipropylène glycol avec de bons rendements. Pour le mononitrate de propylène glycol, l'alcool primaire se forme avec prédominance.

GÉOLOGIE. — *Évolution morphologique et tectonique récente dans le bassin lacustre de Fès-Meknès (Maroc).* Note de MM. **Jean Margat** et **Pierre Taltasse**, présentée par M. Paul Fallot.

L'étude du réseau hydrographique actuel du bassin lacustre pliocène de Fès-Meknès, conduit à distinguer, dans l'évolution morphologique de celui-ci, deux étapes principales séparées par une phase orogénique d'âge récent. Cette phase s'est traduite, à la fois, par des déformations locales de la surface structurale primitive, la dislocation du premier réseau hydrographique, et un abaissement important, de 180 à 100 m, des niveaux de base des cours d'eau.

Ceci est particulièrement bien mis en évidence par :

— L'existence de vallées actuelles subséquentes, accompagnées de captures et perturbant le réseau primitif conséquent, en relation avec la formation de flexures postérieures à ce premier réseau (Oued Bou Gnaou);

— Des épigénies locales liées soit aux flexures, soit au rejeu d'anticlinaux (Oued Bou R'kaiz, Oued Boufekrane);

— De brusques ruptures de pente dans des profils longitudinaux convexes (Oued Madhouma), qui, conjointement avec la présence de hautes

terrasses de + 180 m, démontrent l'existence d'un premier cycle d'érosion et de remblaiement.

Enfin des coulées basaltiques, postérieures à cette phase orogénique ont achevé, en certains secteurs (Sud du Plateau de Meknès), de modifier le réseau primitif.

Ces diverses observations permettent de retracer de la manière suivante les étapes de l'évolution morphologique et de la tectonique du bassin depuis son asséchement.

Sur la surface émergée et gauchie du bassin lacustre s'est établi un premier réseau hydrographique conséquent. La plupart des artères de celui-ci naissent au pied de la flexure limitant, au Nord, le Plateau tabulaire moyen-atlasique et sont alimentées par d'importantes sources du type exsurgence. Quelques autres artères prolongent d'anciens affluents moyen-atlasiques du lac (Oued Chko, Oued Tizguit, Oued Dfali); mais le développement du régime karstique dans le Plateau tabulaire moyen-atlasique, après la vidange du lac, donne à ces affluences un rôle très secondaire dans l'évolution du réseau du bassin lacustre. La faible concentration du drainage, qui caractérise le réseau actuel, implique que le réseau primitif n'avait pu évoluer jusqu'à un stade de maturité, la très grande perméabilité des dépôts lacustres ayant toujours freiné l'évolution morphologique du bassin.

La seconde étape a débuté avec une phase d'orogénèse marquée par la formation de flexures mineures de direction atlasique ainsi que par le rejeu de plis antérieurs, contemporains de la vidange du lac (flexure majeure de Dar Ait Moussa, anticlinal du Piton Bellot...), entraînant une désorganisation générale du réseau primitif. Ces modifications se sont traduites, en plus de l'abaissement du niveau de base, par l'établissement de cours subséquents, parallèles à ces flexures mineures et orthogonaux aux cours primitifs, ainsi que par des captures et des encaissements épigéniques.

L'abaissement général du niveau de base n'a, cependant, malgré son amplitude, entraîné un surcreusement des profils que sur quelques kilomètres dans les tronçons inférieurs des vallées du bassin lacustre (zone synclinale bordant les rides prérifaines); dans le reste du bassin, les profils des vallées paraissent encore correspondre à l'ancien niveau de base.

Les épanchements basaltiques survenus vers la fin du Quaternaire récent, et qui, au Sud-Est du Plateau de Meknès, ont achevé de désorganiser le réseau et contribué à la formation, par barrage, des marais de Dayet el Kochtam, constituent l'événement le plus remarquable de l'évolution morphologique quaternaire proprement dite.

Il semble, en outre, que la subsidence qui a caractérisé la sédimentation lacustre dans la portion du bassin située en bordure des rides prérifaines,

entre Fès et l'Oued Mikkès, se soit poursuivie avant et après cette phase orogénique. Dans cette zone synclinale ayant servi, depuis l'asséchement du lac jusqu'à une époque très récente, de niveau de base aux cours d'eau de la Plaine du Sais, les formations lacustres, à leur maximum de puissance se trouvent en effet à la cote la plus basse de tout le bassin, et la puissance des dépôts quaternaires (dépôts fluviatiles et atterrissements) qui les recouvrent y atteint son maximum.

Quels que soient les âges, encore discutés, des formations lacustres et de la vidange du lac, la phase orogénique serait probablement de la fin du Villafranchien ou un peu postérieure.

L'existence de deux phases d'érosion caractérisées par deux réseaux hydrographiques différents et séparées dans le temps par une phase orogénique récente ne semble pas avoir encore été signalée dans cette partie du couloir sud-rifain et de ses bordures.

GÉOLOGIE. — *Caractères pétrographiques et chimiques des trachy-andésites du Mont-Dore.* Note de M. **Robert Brousse**, transmise par M. Pierre Pruvost.

Les laves du Mont-Dore sont en grande partie des trachy-andésites, parmi lesquels A. Lacroix ([1]) avait distingué deux variétés : les *doréites* à faciès andésitique et les *sancyites* à faciès trachytique, mais sans toutefois préciser les bases pétrographiques et chimiques de cette séparation. J'ai repris l'étude de cette question à partir d'échantillons prélevés en des gisements typiques et cette révision m'a conduit à distinguer les deux groupes suivants :

1. *Doréites.* — Les doréites peuvent être définies comme des roches à pâte sombre, à phénocristaux d'augite, de hornblende, d'olivine, ainsi que d'andésine An_{40}, bordée d'oligoclase An_{13}. La pâte est formée de microlithes de ce même oligoclase, d'augite, et de grains d'olivine. Ces éléments sont moulés par de la sanidine, cette dernière n'apparaissant que plus rarement dans le premier temps.

Dans les doréites, le rapport orthose/plagioclase est de 0,60 ce qui situe bien ces roches parmi les trachy-andésites. Le caractère propre à la variété doréite est la richesse relative en augite (17%) et en olivine (4%) par rapport à la somme des constituants.

Chimiquement, les analyses des doréites (A, B, C, D, E, F) données par le tableau ci-joint, permettent de calculer des paramètres qui s'écartent peu des valeurs II.'5.2.3(4). *Il s'agit donc de roches mésocrates, à légère tendance feldspathoïdique, calcoalcalines et sodi-potassiques.*

2. *Sancyites.* — Les sancyites sont par contre des roches de teinte claire. La sanidine constitue 12% des phénocristaux et moule l'oligoclase An_{30}; celle-ci, avec l'augite, la hornblende et la biotite, se présente aussi dans ce premier temps de cristallisation. La pâte est formée essentiellement de plages xénomorphes d'oligoclase An_{13} et de sanidine. La tridymite y est abondante, elle représente 9 % de la roche.

([1]) *Bull. Soc. Géol. Indochine*, 20, 1933, fasc. 3.

Chimiquement, les analyses ci-jointes de sancyites (F, G, H, I) permettent de calculer des paramètres qui s'écartent peu de I (II).4 (5). 2.3 (4)., *caractérisant des roches leucocrates, à tendance quartzique, calco-alcalines et sodi-potassiques.*

A. Doréite.	Carrière Mignale	(An. nouv. Rouger)	....	II.6 (5).'3.'4
B. »	Plateau de l'Angle	(An. Raoult, *in* Lacroix)	....	II'.5.2.'4
C. »	Les Edembouches	(An. Pisani, *in* Lacroix)	....	II.5.2'.3 (4)
D. »	Le Cliergue	(An. nouv. Blot)	....	II.'5.2 (3).'4
E. »	La Grande Cascade	»	....	II.'5.2.3 (4)
F. Sancyite.	Le Capucin	»	....	I (II).4 (5).2.3 (4)
G. »	Le Sancy (dyke)	»	....	I (II).4 (5).2.3 (4)
H. »	Le Puy de la Tache	»	....	I'.4'.2.3 (4)
I. »	Le Sancy (sommet)	»	....	I (II).4 (5).2.3 (4)

	A.	B.	C.	D.	E.	F.	G.	H.	I.
SiO_2	52,00	53,26	54,41	53,40	57,90	61,60	63,40	61,40	63,80
Al_2O_3	18,72	15,75	16,50	16,40	15,50	15,80	17,50	17,10	16,40
Fe_2O_3	3,04	4,98	4,63	4,65	6,20	3,60	3,95	3,60	2,45
FeO	4,09	2,33	2,70	4,70	0,30	2,50	0,90	1,30	1,35
MgO	4,63	3,87	2,20	2,50	3,40	1,73	1,20	0,70	1,40
CaO	7,08	8,66	7,53	6,20	4,80	4,20	3,40	3,00	2,60
Na_2O	4,38	4,45	4,58	3,94	4,40	3,90	4,80	4,40	4,70
K_2O	3,48	3,35	3,74	3,08	4,10	3,80	4,50	3,90	4,50
TiO_2	1,53	3,10	2,60	3,60	1,10	1,48	0,35	1,15	1,10
P_2O_5	0,68	0,16	0,30	0,20	0,30	0,21	0,05	0,30	0,25
H_2O^+	0,10	0,42	1,25	0,82	0,05	0,44	0,08	1,85	0,50
H_2O^-	0,50			0,22	0,35	0,53	0,71	0,85	0,50
TOTAL....	100,23	100,30	100,44	99,71	98,40	99,89	100,84	99,55	99,35
si	138,1	146,6	160,0	160,6	185,5	224,5	234,1	246,5	256,0
ti	3,3	6,4	5,9	8,1	2,6	4,1	1,1	3,3	3,3
p	0,8	0,1	0,4	0,1	0,3	0,2	0,2	0,3	0,3
al	29,1	25,4	29,0	29,1	29,2	33,9	38,1	40,6	38,6
fm	33,5	31,4	27,0	33,4	32,4	32,1	27,1	20,6	20,2
c	20,1	25,4	24,0	20,0	16,5	16,4	13,5	13,0	11,5
k	0,34	0,32	0,35	0,34	0,38	0,38	0,38	0,36	0,39
mg	0,71	0,75	0,59	0,48	0,95	0,55	0,69	0,48	0,66

Le calcul montre en outre que dans tous les trachy-andésites du Mont-Dore, la somme des feldspaths est constante et représente environ 77 % de la roche. Les doréites se distinguent donc essentiellement des sancyites par les proportions des autres minéraux (augite, olivine, biotite, tridymite) constituant les 23 % restants. De plus, comme dans la plupart des roches volcaniques d'Auvergne, le rapport pondéral de la potasse à la soude est dans tous les cas voisin de l'unité.

GÉOLOGIE. — *Allochtone sud-tellien et autochtone présaharien au Nord du Hodna* (Algérie). Note de M. **André Caire**, transmise par M. Pierre Pruvost.

Au Nord du bassin du Hodna, l'atlas tellien, sur la moitié de sa largeur, recouvre l'atlas saharien, ou pour mieux dire, la bordure présaharienne de ce dernier. On peut reconstituer l'histoire de ce recouvrement, et des phases qui l'ont précédé et suivi.

L'autochtone des Monts du Hodna et de la région de Mansourah, apparaissant en fenêtres ou demi-fenêtres sous l'allochtone Sud-tellien, peut être considéré comme la bordure Nord de l'Atlas saharien. Après quelques légers mouvements locaux d'âge crétacé et éocène, cette bordure a été affectée par deux phases successives.

Une première phase, très probablement contemporaine de la phase majeure de l'Atlas saharien, qui présente un style et une direction sahariennes : à petite échelle, la région de Mansourah-El Hamra, où affleure le Crétacé inférieur ou le Jurassique supérieur, se situe en effet sur l'axe de l'aire anticlinale des Rahmane. D'ailleurs, il existe des accidents de direction saharienne dans tout le Tell : ce sont les accidents transversaux de M. L. Glangeaud [1]. Mais certains de ces derniers sont moins nets dans la partie Nord du Tell. Ainsi, les accidents de direction saharienne affectent l'autochtone et l'unité A dans la région de Mansourah [2], mais ne se manifestent pas dans la chaîne des Biban. Celle-ci a en effet été poussée vers le Sud après le glissement de l'unité A [2].

A partir du Miocène moyen, la bordure Nord de l'Atlas saharien a de nouveau subi des dislocations de direction saharienne (région de Mansourah), mais aussi des déformations locales de direction tellienne Est-Ouest (Monts du Hodna). C'est ce qui fait l'individualité de cette *bordure présaharienne*, pour reprendre un terme de J. Savornin [3].

Dans l'unité A, comme dans l'Atlas saharien, les phases tectoniques qui ont pu se succéder entre le Lutétien supérieur et le Cartennien ne peuvent être distinguées [4].

---

(1) *Bull. Soc. Géol. Fr.*, 6e série, 1, 1951, p. 735-762.

(2) A. Caire, *Bull. Soc. Géol. Fr.*, 6e série, 1, 1951, p. 721-734.

(3) *Thèse Sc. Lyon* et *Bull. Serv. Carte géol. Algérie*, 1920.

(4) Dans la région de Mansourah, il n'y a dans l'unité A, aucune preuve d'une phase d'âge Lutétien moyen. Le Lutétien supérieur est concordant ou séparé par un contact anormal des termes antérieurs de la série. Quant au Medjanien (unité C), il a glissé de la zone I.

Dans la zone des Biban, où la direction de plissement est intermédiaire entre les directions saharienne et littorale, les premières déformations paraissent dater du Miocène inférieur. Cette zone des Biban ne se présente d'ailleurs pas, ainsi qu'on l'admettait jusqu'à présent, comme un anticlinorium. On peut en effet distinguer, sur la feuille Beni-Mansour :

1° l'unité des Portes de Fer, comprenant la région des Portes et s'étendant à l'Ouest et au Nord-Ouest;

2° l'unité de Si Mohammed Amokrane, qui comprend les reliefs cénomaniens formant une bande Nord-Ouest-Sud-Est sous l'inscription « Beni Mansour » de la dernière édition de la carte au 500000e, Alger-Nord. Elle est en recouvrement anormal sur la précédente et peut contracter d'étroits rapports avec la nappe du flysch. Cette unité a glissé en partie après la mise en place de l'unité C, qui s'est décollée du flanc Sud de la zone I lors du paroxysme post-cartennien. Le pseudo-anticlinorium des Biban a glissé vers le Sud, au moins dans sa partie centrale, au cours de cette phase post-cartennienne.

On peut proposer la reconstitution chronologique suivante :

Avant le glissement de l'unité A se succédaient, entre l'autochtone présaharien et la zone du flysch (sous-zone I *d* de L. Glangeaud ([5]) :

1° une zone méridionale caractérisée par le Sénonien néritique type Forêt de Mansourah, recouvert localement d'Éocène et de Cartennien. De cette zone viennent les deux lames inférieures de l'unité A ([6]);

2° une zone septentrionale caractérisée par le Sénonien à faciès Nord ([2]) et recouverte d'Éocène dans sa partie méridionale. Le pseudoanticlinorium des Biban a pris naissance au sein de cette deuxième zone. Au Miocène moyen, il a recouvert, et peut-être refoulé la première zone où se décollait le Sénonien néritique. La partie méridionale de la deuxième zone a donné les deux lames supérieures de l'unité A. Ensuite, l'autochtone de la zone sub-bibanique a subi des déformations de direction saharienne, en partie indépendantes des plis anté-miocènes de même direction. Puis l'unité des Portes de Fer a été poussée vers le Sud. Enfin, le Sénonien de la partie septentrionale de la deuxième zone a glissé en donnant l'unité B, qui est associée à l'unité C. Ces deux unités ont dû progresser ensemble, au moins pendant une certaine période. Toutes deux reposent en partie sur le Sénonien redressé et érodé des Biban. La bordure Nord de l'unité B, soulignée par une lame de Trias, peut être suivie sur de longues distances entre les Portes de Fer et Aumale ([7]). Le Trias salifère étant absent dans le Djurdjura et très probablement dans la bordure présaharienne, on peut situer le réservoir de ce Trias gypso-salin près de la limite des zones I et II de L. Glangeaud.

([5]) *Thèse Sc. Paris* et *Bull. Serv. Carte géol. Algérie*, 1932.

([6]) A. Caire, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 1260.

([7]) La klippe supportant Aumale semble indépendante de l'unité B.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Étude de l'action de l'hydrazide maléique sur le développement et la teneur en auxines des racines du* Lens culinaris *Med.* Note (*) de M. **Paul-Émile Pilet**, transmise par M. Henri Devaux.

Des racines traitées par de l'hydrazide maléique (HM) sont inhibées, qu'elles soient pauvres (jeunes) ou riches (âgées) en auxines. La teneur en hormones de croissance ne paraît pas modifiée par une application de cette substance. Si l'HM agit en présence d'acide *b*-indolyl-acétique l'inhibition est moins grande pour de jeunes racines que pour de plus âgées.

Depuis les recherches de Schoene ([1]) consacrées à l'action inhibitrice de l'HM sur la croissance des racines de pois, les travaux se sont multipliés. Naylor ([2]) prouve le rôle de l'HM sur le métabolisme, Netien ([3]) sur les phases germinatives et post-germinatives de quelques graines, Greulach ([4]) sur la teneur en eau des tissus. Bertosi ([5]) observe que l'HM est incapable de provoquer la prolifération des tissus. Gautheret ([6]) étudie le rôle de l'HM sur les tissus en culture de carotte et d'endive et ([7]) l'action combinée de cet inhibiteur avec l'hétéroauxine sur les cultures de tissus du topinambour. Schopfer ([8]) étudie l'action de l'HM sur le développement des racines de pois et sur la biosynthèse des caroténoïdes et des chlorophylles. Nickell ([9]) précise le rôle de l'HM sur les tissus normaux et tumoraux du *Rumex* et Struckmeyer ([10]) sur l'anatomie du *Lilium*. Kulescha ([11]) constate, pour des tissus de Crown-gall de Scorsonère, que l'inhibition entraînée par l'HM n'est pas accompagnée d'un changement dans la teneur en auxines des tissus.

Nos recherches ont porté sur les racines du *Lens* appartenant à des plantules complètes (développées sur de la sciure humide et stérile, à l'obscurité, à une température de $22^\circ \pm 1$ et à une humidité de $75\% \pm 5$). Nous avons montré ailleurs ([12]) que la croissance des racines se fait en trois étapes, caractérisée chacune par un « état auxinique » propre :

(*) Séance du 23 novembre 1953.

([1]) D. L. Schoene et O. L. Hoffmann, *Science*, **109**, 1949, p. 588.

([2]) A. W. Naylor et E. A. Davis, *Bot. Gaz.*, **112**, 1950, p. 112.

([3]) G. Netien et M. Briffaz, *Bull. Soc. lin.*, Lyon, **20**, 1951, p. 179.

([4]) *Plant Physiol.*, **26**, 1951, p. 848.

([5]) F. Bertosi et A. Capozzi, *Nuov. Giorn. bot. ital.*, **58**, 1951, p. 184.

([6]) *C. R. Soc. Biol.*, **146**, 1952, p. 859.

([7]) *Comptes rendus*, **234**, 1952, p. 2218.

([8]) W. H. Schopfer, E. Grob et G. Besson, *Arch. Sciences*, **5**, 1952, p. 3.

([9]) *Amer. J. Bot.*, **40**, 1953, p. 1.

([10]) *Amer. J. Bot.*, **40**, 1953, p. 25.

([11]) *Comptes rendus*, **236**, 1953, p. 958.

([12]) P.-E. Pilet, *Mém. Soc. vaud. Sc. Nat.*, **10**, 1951, p. 137; *Bull. Soc. bot. suisse*, **61**, 1951, p. 410; *Phyton (Austria)*, **4**, 1953, p. 247; *Bull. Soc. vaud. Sc. nat.*, **64**, 1953, p. 409.

1° jeune racine (peu d'auxines : la croissance est faible) ;

2° racine moins jeune (la concentration auxinique augmente : la croissance s'accélère) ;

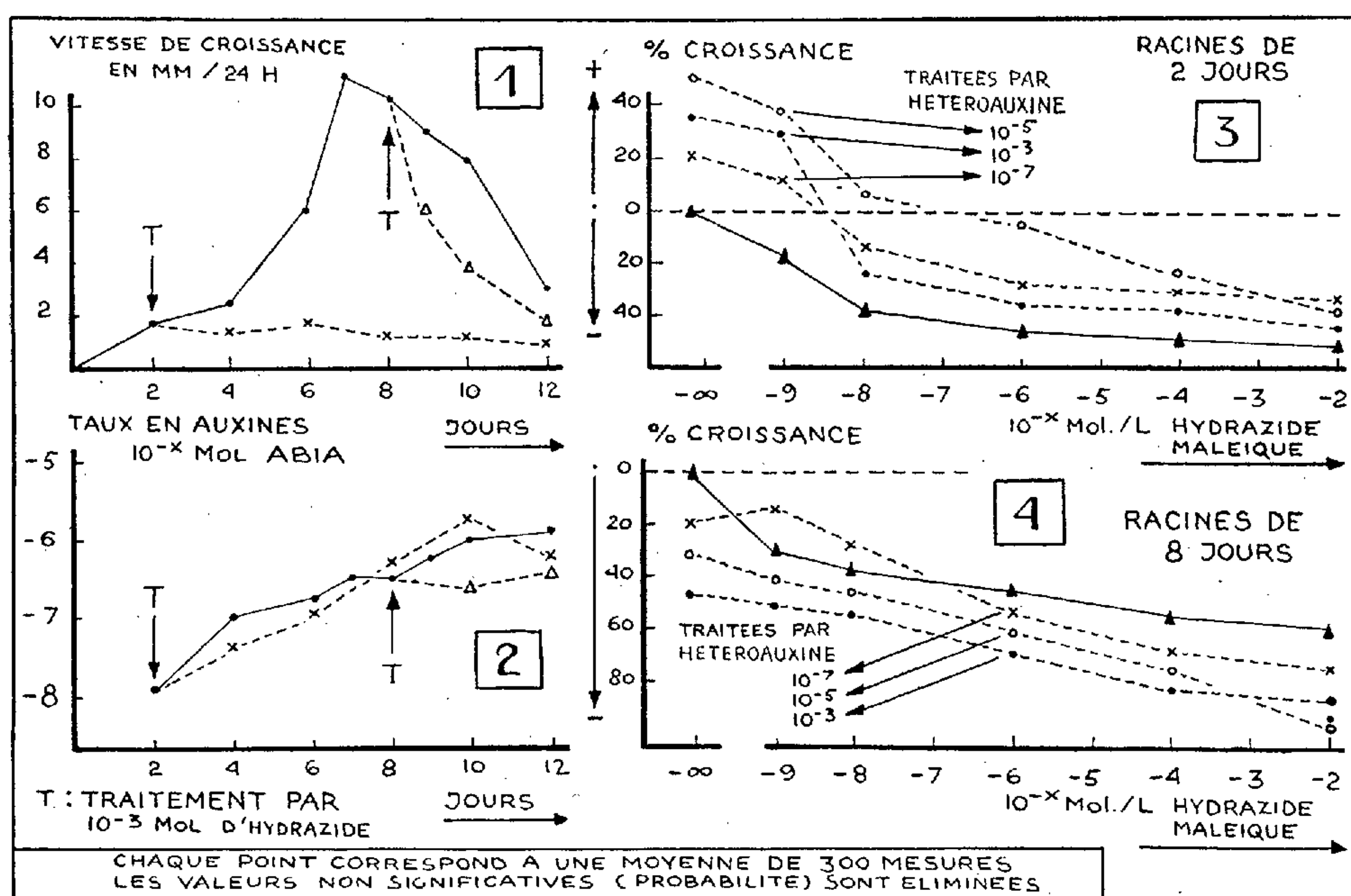
3° racine âgée (dose susoptimale d'auxines : la croissance diminue).

Il nous a paru intéressant, en utilisant les données précédentes :

a. de vérifier l'action de l'HM sur la croissance de racines appartenant à des plantules complètes ;

b. d'observer comment varie la concentration en auxines à la suite d'un traitement à l'HM ;

c. de voir enfin dans quelle mesure il y a antagonisme entre l'HM et l'hétéroauxine appliquée en même temps sur des racines.



a. On peut observer (*fig*. 1) qu'un traitement par l'HM (200 cm³ à 10^{-3} mol pour 1500 cm³ de sciure humide et stérile de 2,5 cm d'épaisseur) a pour effet de ralentir la vitesse de croissance ; mais contrairement aux observations de Greulach [4], le traitement, après 8 jours de culture, a plus d'effet que l'application au deuxième jour de développement. Nous croyons pouvoir interpréter cette observation par la différence de concentration des auxines présentes dans la racine [12].

b. Si l'on dose, en utilisant des méthodes que nous avons décrites ailleurs [13] les auxines de la racine, nous pouvons observer (*fig*. 2) que le taux de ces

(12) P.-E. Pilet, *Bull. Soc. bot. suisse*, 60, 1950, p. 5 ; *Mém. Soc. vaud. Sc. Nat.*, 10, 1951, p. 137 ; *Experimentia* VIII, 7, 1951, p. 262.

hormones ne change pas à la suite d'un traitement à l'HM, confirmant ainsi, sur des organes complets, les observations de Kulescha [11] sur des cultures de tissus. Donc l'HM, inhibiteur de croissance certain, doit être considéré avant tout, ainsi que le relevait Schopfer [14], comme un antagoniste physiologique des auxines, agissant plus sur le métabolisme que sur les hormones mêmes de la plante.

c. Ajoutons maintenant avec l'HM de l'hétéroauxine dans les mêmes conditions (100 cm^3 d'HM à diverses concentrations et 100 cm^3 d'acide *b*-indolylacétique à 10^{-7}, 10^{-5} ou 10^{-3} mol pour 1500 cm^3 de sciure humide et stérile de 2,5 cm d'épaisseur). Pour des racines de 2 jours (*fig.* 3) l'inhibition, due à l'HM, est moins forte si ce corps est accompagné d'hétéroauxine : fait qu'on peut interpréter en rappelant que de jeunes racines sont pauvres en auxines et qu'un traitement auxinique va accélérer leur développement. C'est le contraire pour des racines âgées (*fig.* 4) qui, ayant déjà une dose auxinique susoptimale, sont naturellement inhibées par un traitement hormonal.

EMBRYOGÉNIE VÉGÉTALE. — *Embryogénie des Caprifoliacées. Développement de l'embryon chez le* Leycesteria formosa *Wall.* Note (*) de M. **Pierre Crété**, présentée par M. René Souèges.

Comme le *Symphoricarpos occidentalis* Hook., le *L. formosa* appartient à un type embryonomique très irrégulier, mais il se rattache, par la grande majorité de ses formes, à celui du *Polemonium cæruleum*. Son étude a permis de préciser l'origine des initiales de l'écorce de la racine et d'établir l'existence de formes se rattachant au 8e groupe embryogénique de la classification périodique.

Possédant des fleurs sub-régulières pentamères, un gynécée isomère à carpelles également fertiles, le *L. formosa* peut être considéré comme l'un des représentants les plus complets des Caprifoliacées. Il appartient cependant, comme le *Symphoricarpos occidentalis* Hook. et le *Lonicera biflora* Desf. [1], à un type embryonomique tout à fait irrégulier. Les formes dont le nombre prédomine de beaucoup se rattachent, dans la première période de la classification périodique, à la variante C_2 de la série C et à la variante $\mathbf{b}_1$ de la sous-série **b**. Elles correspondent au *Polemonium cæruleum* qui a été donné comme simple type représentatif du mégarchétype V dans le 5e groupe embryogénique [2]. Ce sont ces formes qui vont tout d'abord être décrites.

---

(14) *Act. Soc. helvet. Sc. nat.*, **132**, 1952, p. 61.

(*) Séance du 23 novembre 1953.

(1) R. Souèges, *Comptes rendus*, **221**, 1945, p. 480; **227**, 1948, p. 1066.

(2) R. Souèges, *Embryogénie et Classification*, 3e fasc., partie spéciale, 1re période du système, Paris, 1948; *Comptes rendus*, **208**, 1939, p. 1338; *Bull. Soc. bot. Fr.*, **86**, 1939, p. 289.

La tétrade filamenteuse (*fig.* 3 et 4) donne naissance à des formes octocellulaires où les étages *cc*, *cd* et *m* ont subi des cloisonnements verticaux ou obliques, tandis que la cellule *ci* s'est divisée en deux nouveaux étages *n* et *n'* (*fig.* 11). La cellule supérieure de la tétrade prend d'abord une cloison oblique (*fig.* 7 et 11), puis, à la quatrième génération, l'étage comprend quatre éléments disposés en tétraèdre (*fig.* 15). L'un deux, situé au sommet, est une cellule épiphysaire; les trois autres sont à l'origine de la partie cotylée *sensu stricto*,

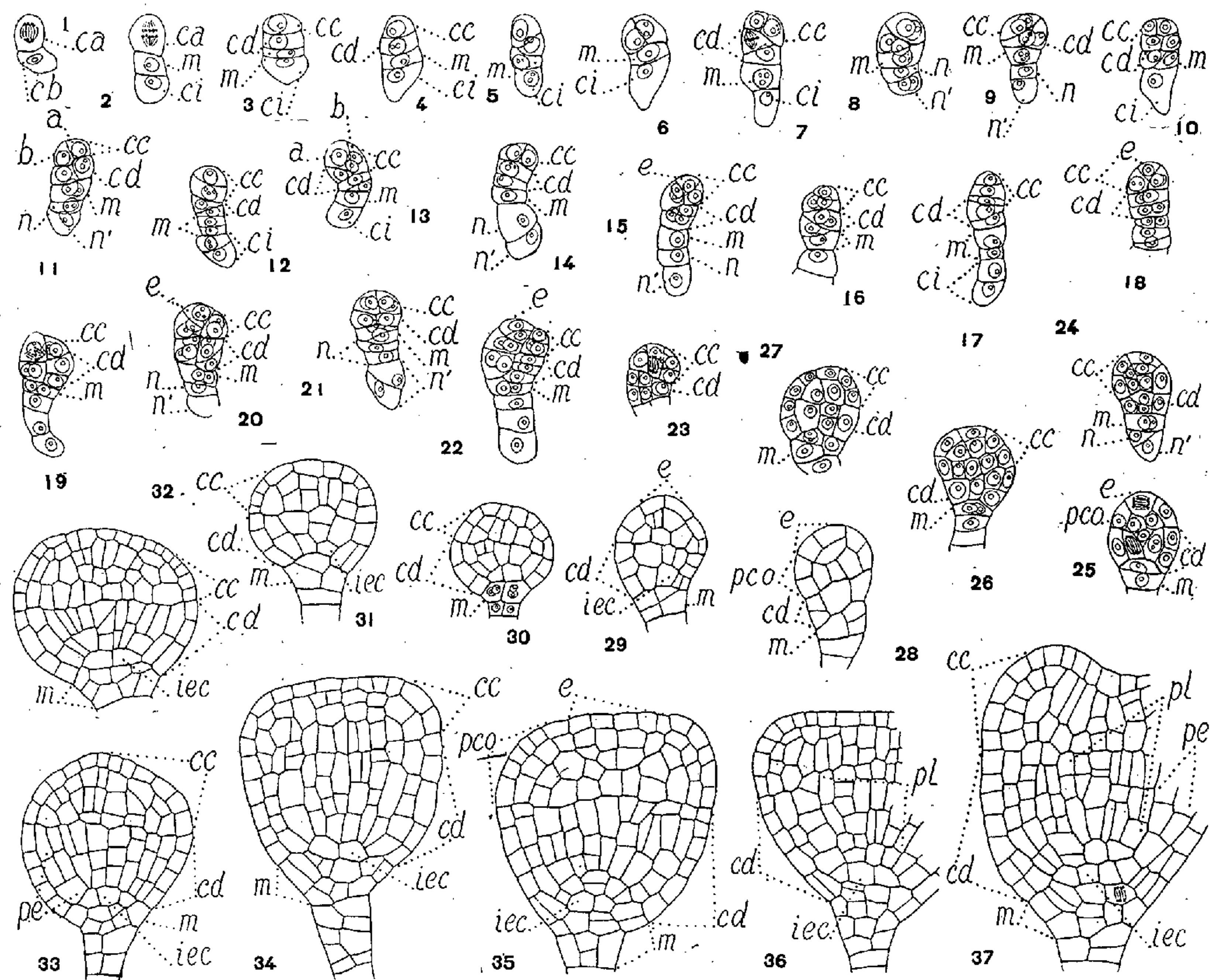


Fig. 1 à 37 : *Leycesteria formosa* Wall. — Les principaux termes du développement de l'embryon. *ca* et *cb*, cellule apicale et cellule basale du proembryon bicellulaire; *cc*, cellule supérieure de la tétrade ou partie cotylée *sensu lato*; *cd*, cellule subterminale de la tétrade ou partie hypocotylée; *m*, cellule-fille supérieure de *cb* ou primordium de la coiffe; *ci*, cellule-fille inférieure de *cb*, ou suspenseur; *n* et *n'*, cellules-filles de *ci*; *a* et *b*, cellules-filles de *cc* ou groupes cellulaires qui en dérivent; *e*, épiphyse; *pco*, partie cotylée *sensu stricto*; *pe*, périblème; *pl*, plérome. Gr. : 310.

c'est-à-dire les deux cotylédons. La cellule subterminale *cd* de la tétrade subit des segmentations irrégulières. Le premier cloisonnement est généralement vertical (*fig.* 10 et 11), mais les parois qui se différencient par la suite sont diversement orientées, si bien que le dermatogène est rarement isolé d'emblée (*fig.* 19, 20 et 22). Les initiales de l'écorce au sommet radiculaire s'identifient à partir des premiers éléments isolés sous le dermatogène (*fig.* 27), ou plus tard, à partir des cellules voisines de l'axe (*fig.* 31, à gauche). Ainsi, l'étage *cd* produit la partie hypocotylée, les initiales du cylindre central et de l'écorce au sommet radiculaire. Dans les cas les plus réguliers, la cellule intermédiaire *m* de la tétrade donne naissance à deux, puis quatre cellules circumaxiales (*fig.* 18 à 20,

22 et 30) qui, par segmentations horizontales ou tangentielles (*fig.* 31), engendrent vers le bas les cellules externes de la coiffe et, vers le haut, les premiers éléments de l'assise calyptrogène. Mais la cellule *m* peut aussi se diviser tout d'abord transversalement ou obliquement et c'est l'étage supérieur ainsi formé qui donne naissance, dans ces conditions, aux initiales de la coiffe (*fig.* 21 et 25). Les cellules *n* et *n'*, filles de la cellule inférieure *ci* de la tétrade, entrent dans la constitution d'un suspenseur plus ou moins développé.

Les variations sont très nombreuses et affectent aussi bien le proembryon à huit cellules que la tétrade. Dans la tétrade, la paroi qui sépare les étages *cc* et *cd* peut être très oblique. Parfois, la cellule apicale *ca* du proembryon bicellulaire se cloisonne à l'aide d'une paroi, non plus horizontale, mais verticale ou plus ou moins inclinée; les tétrades appartiennent, dans ces conditions, aux variantes A_2 de la série A (*fig.* 6) ou B_2 de la série B (*fig.* 5). En raison de la rareté de ces dernières formes, il est impossible de déterminer la destinée de leurs éléments aux stades ultérieurs du développement embryonnaire. Dans le proembryon octocellulaire, l'étage *cc* peut se cloisonner verticalement (*fig.* 10) ou, au contraire, transversalement (*fig.* 12); de tels sporophytes appartiennent, non plus à la sous-série **b**, mais aux sous-séries **a** ou **c** de la série C. De même, au niveau de l'étage *cd*, le cloisonnement est parfois transversal et l'on voit apparaître des formes filamenteuses se rapportant à la variante $\mathbf{c}_2$ de la sous-série **c** de la série C (*fig.* 12). Ces formes doivent être classées dans le 8e groupe embryogénique où elles dépendent du mégarchétype V; elles apparentent le *L. formosa* au *Solanum sisymbrifolium* et à l'*Echium vulgare*.

L'étude du *L. formosa* s'est révélée très instructive en confirmant tout d'abord les observations de R. Souèges sur le *Symphoricarpos occidentalis*. Les différences résident seulement dans la disposition et le comportement des éléments produits par la cellule supérieure, *cc*, de la tétrade, dans l'appartenance de certaines formes irrégulières au 8e groupe embryogénique. Elle a également permis de déterminer, avec une précision très satisfaisante, l'origine exacte des cellules initiales de l'écorce au sommet radiculaire et, à ce point de vue, certaines figures sont tout à fait comparables à celles que l'on observe chez les *Nicotiana*. Pour conclure, la famille des Caprifoliacées présente les plus grandes analogies avec les Solanacées et même les formes irrégulières se superposent de façon parfaite à celles que R. Souèges a dessinées dans son article sur le *Datura Stramonium* (3). Cette parenté se retrouve également pour les proembryons qui appartiennent au 8e groupe embryogénique, où ils vont rejoindre le *Solanum sysimbrifolium* (4). Cependant, c'est encore plus spécialement avec le 5e groupe et avec le mégarchétype V, que la majeure partie des formes observées présente les plus grandes affinités. Ces faits sont de nature à confirmer l'existence, déjà supposée par R. Souèges, des relations les plus étroites entre les Polémoniacées et certaines Caprifoliacées.

---

(3) R. Souèges, *Bull. Soc. bot. Fr.*, 69, 1922, p. 352.
(4) R. Souèges, *Bull. Soc. bot. Fr.*, 69, 1922, p. 576.

CHIMIE VÉGÉTALE. — *Essai de classification des alcaloïdes des* Rauwolfia (*Apocynacées*). Note de M. **Raymond-Hamet**, présentée par M. Gabriel Bertrand.

La constitution chimique de l'ajmalinine et de la rauwolfine de Koepfli, dont nous avons découvert jadis l'activité sympathicolytique, est demeurée jusqu'ici totalement inconnue. Il en est de même de celle de l'isoajmaline, de la néo-ajmaline, de la réserpine, de la rauwolfinine et de la raupine.

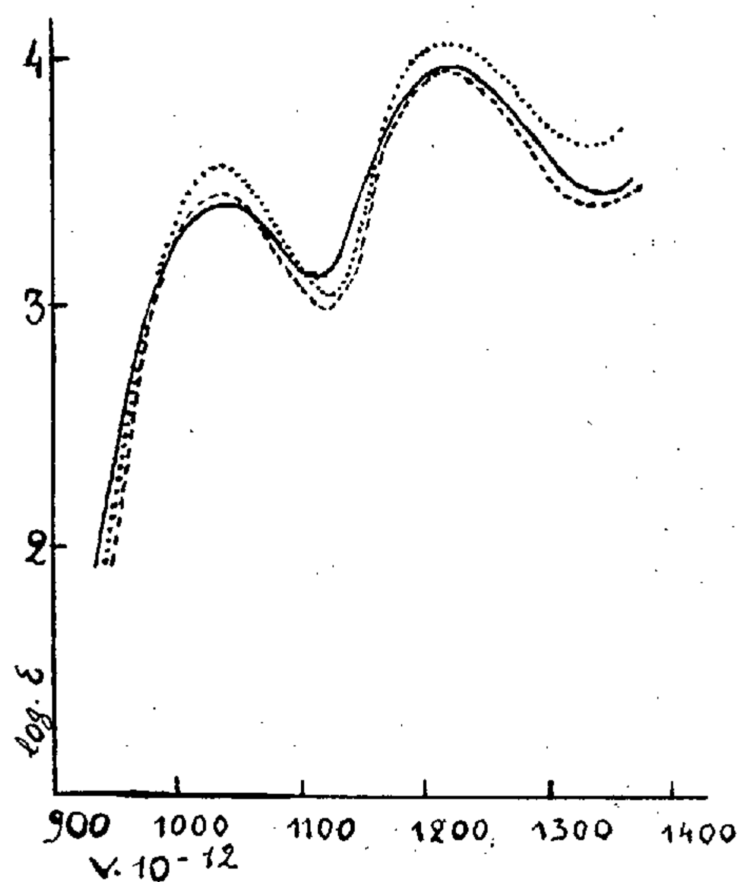


Fig. 1.

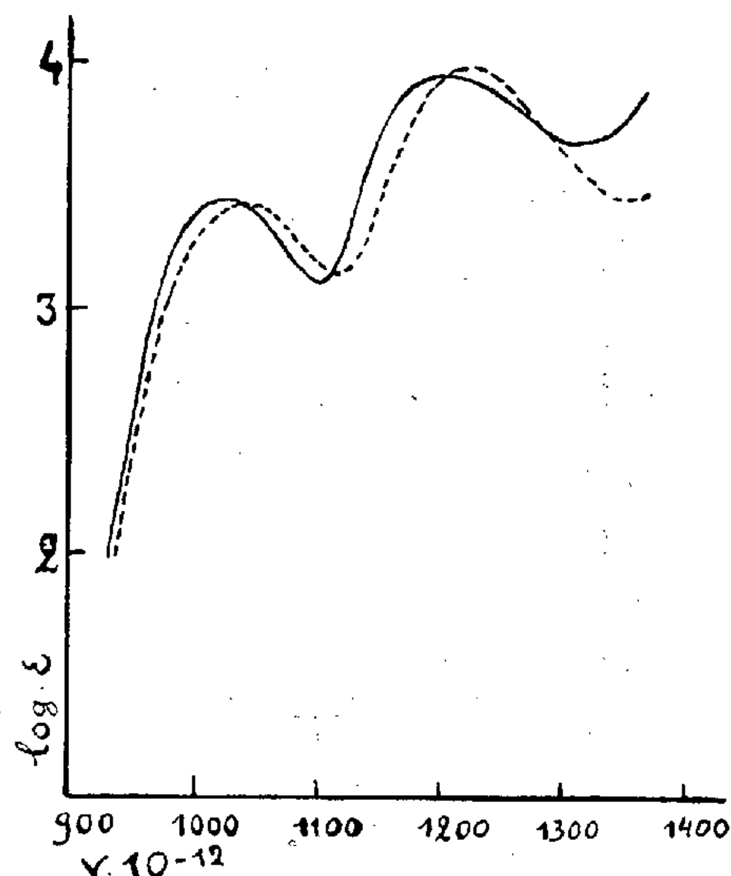


Fig. 2.

Fig. 1 : ——— Ajmaline (chlorhydrate d'). Solution aqueuse.
Maxima : 1043 1221 Minima : 1111 1328
········ Néo-ajmaline (chlorhydrate de). Solution alcoolique.
Maxima : 1034 1219 Minima : 1124 1327
------ Iso-ajmaline (chlorhydrate de). Solution alcoolique.
Maxima : 1038 1219 Minima : 1124 1336

Fig. 2 : ——— Rauwolfinine. Solution alcoolique.
Maxima : 1027 1205 Minima : 1105 1312
------ Ajmaline (chlorhydrate d'). Solution aqueuse.

Il n'en va différemment que pour celle de cinq alcaloïdes des *Rauwolfia* : la rauwolscine que Mookherjee qui l'a découverte, a, reconnu comme être un stéréoisomère de la yohimbine, l'ajmaline dont nous avons prouvé la nature carbazolinique, la serpentine et la serpentinine dont nous avons mis en évidence la parenté chimique avec les dérivés tétradéhydrogénés de la yohimbine, enfin la serpagine que Stoll et Hofmann, qui l'ont isolée les premiers, ont rapprochée de la 6-méthyl-8-oxy-isoergoline et la yohimbine.

L'étude d'échantillons authentiques des alcaloïdes des *Rauwolfia* nous a amené aux conclusions suivantes :

1° L'isoajmaline et la néo-ajmaline qui ont la même formule centésimale que l'ajmaline sont comme celle-ci de nature carbazolinique.

2° En dépit d'un léger déplacement de son spectre d'absorption ultraviolet vers les grandes longueurs d'ondes, la rauwolfinine paraît être elle aussi un dérivé carbazolinique.

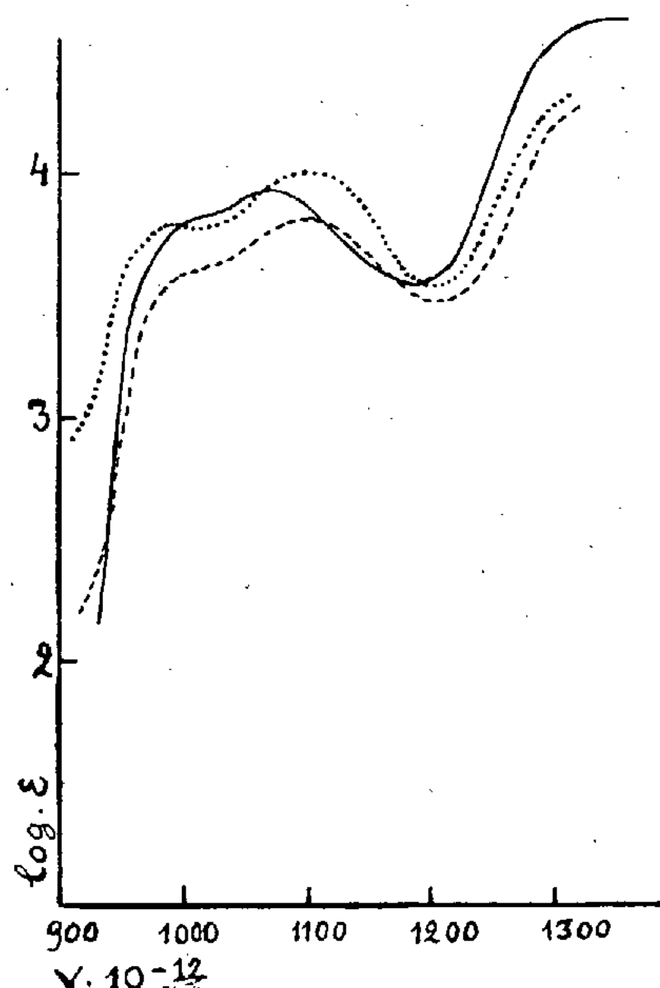


Fig. 3.

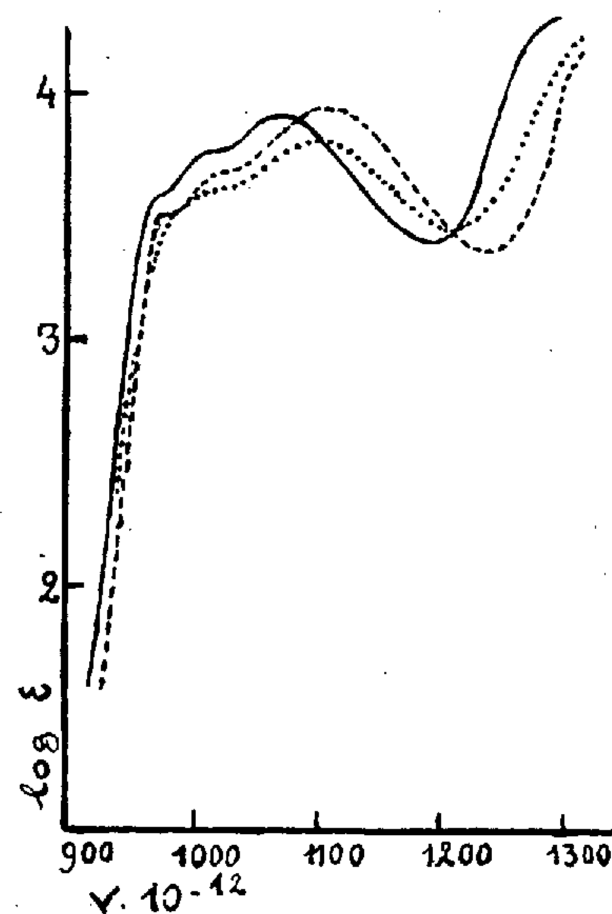


Fig. 4.

Fig. 3 ------ Ajmalinine. Solution acétique diluée dans l'alcool.
Maxima : 1000 1099 Minima : 1035 1209
.... Rauwolfine de Koepfli. Solution alcoolique.
Maxima : 1000 1103 Minima : 1013 1205
——— Raupine. Solution alcoolique.
Maxima : 1003 1075 Minima : 1020 1192

Fig. 4 : ——— Serpagine. Solution alcoolique.
Maxima : 968 1007 1075 Minima : 974 1020 1192
------ 5-méthoxy-indol. Solution alcoolique.
Maxima : 977 1017 1109 Minima : 987 1027 1240
.... Ajmalinine. Solution acétique diluée dans l'alcool.

3° Bien que, comme la rauwolscine, l'ajmalinine, la rauwolfine de Koepfli et la raupine possèdent une activité sympathicolytique, elles n'appartiennent pas comme celle-là au type de la yohimbine. La grande similitude de leurs spectres d'absorption ultraviolet avec celui de la bufoténine incite à croire que comme cette dernière elles procèdent toutes trois d'un groupement 5-oxy-indol.

4° La serpagine n'appartient pas au type chimique de la yohimbine. La similitude de son spectre d'absorption ultraviolet avec celui du 5-méthoxy-indol inclinerait à penser qu'elle dérive d'un tel groupement.

5° L'analogie entre le spectre d'absorption ultraviolet de la réserpine et celui de l'ajmalinine laisserait supposer que ces deux alcaloïdes procèdent d'un même groupement chimique, si le haut poids moléculaire du premier n'invitait à beaucoup de prudence.

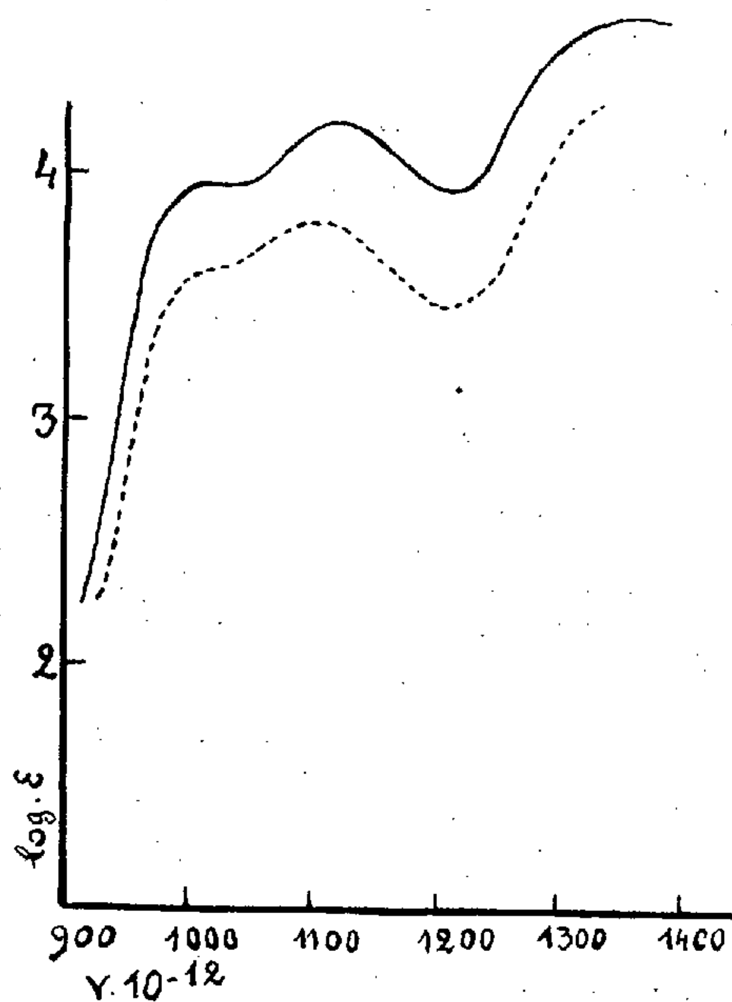


Fig. 5.

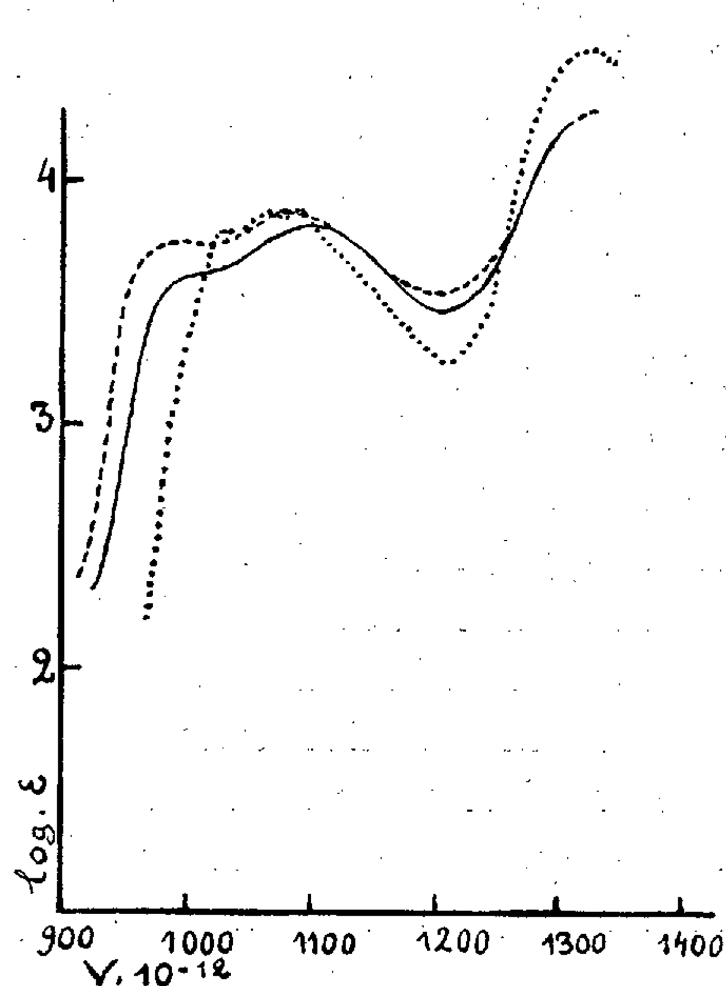


Fig. 6.

Fig. 5 : ——— Réserpine. Solution alcoolique.
Maxima : 1013 1124 1364 Minima : 1042 1214
------ Ajmalinine. Solution acétique diluée dans l'alcool.

Fig. 6 : ——— Ajmalinine. Solution acétique diluée dans l'alcool.
------ Bufoténine. Solution alcoolique.
Maxima : 993 1079 Minima : 1010 1200
······· Rauwolscine. Solution alcoolique.
Maxima : 1036 1064 1095 1327 Minima : 1042 1083 1209

6° L'activité sympathicolytique de l'ajmalinine, de la rauwolfine de Koepfli et de la raupine est considérablement plus faible que celle de la rauwolscine.

PÉDOLOGIE. — *Altération expérimentale d'un schiste, comparaison avec un granite.* Note de MM. **Stéphane Hénin, Olivier Robichet** et Mlle **Marie-Josèphe du Rouchet**, présentée par M. Albert Demolon.

Nous nous sommes proposé d'établir expérimentalement la vitesse des processus d'altération et de rechercher dans quelle mesure elle pouvait être modifiée par divers facteurs susceptibles d'intervenir dans les conditions naturelles.

La technique utilisée, analogue à celle de P. Birot [1], consiste à humecter le matériel pétrographique, placé dans une capsule de porcelaine, par de l'eau ou des solutions salines et à provoquer sa dessiccation en le plaçant à l'étuve à 80°; un cycle complet peut être réalisé en un jour. L'expérience a porté principalement sur des schistes autuniens prélevés dans la région de Bourbon-Lancy. Leurs diagrammes de rayons X montrent qu'ils contiennent principalement de l'illite associée à du quartz et probablement à une petite quantité de kaolinite. A titre de comparaison des morceaux de granite ont été également mis en œuvre.

L'expérience a comporté les traitements suivants : 1° fragments de schiste de 60 g environ chacun, comparaison d'un traitement par l'eau et par une solution de Cl_2Mg N (3 répétitions); 2° fragments de schiste de 5 g environ chacun. Même comparaison que précédemment (10 répétitions); 3° 4 lots de 50 g de schiste broyé et tamisé (de 2 à 0,2 m/m) traitement par l'eau et des solutions de Cl_2Mg N, SO_4H_2 N/1000, CO_3Na_2 N/1000 Dans ce dernier cas les solutions étaient ajoutées tous les 10 traitements puis l'eau distillée était utilisée pendant les 9 suivants; un lavage par décantation permettait ensuite d'entraîner les produits solubles formés et le cycle recommençait. Les résultats sont indiqués dans le tableau suivant; ils correspondent à 190 cycles.

	Masse totale initiale (g).	Poids des fractions recueillies.					
		10 à 2 mm.	2 à 0,2 mm.	0,2 à 0,1 mm.	0,1 à 0,02 mm.	20 à 2 μ.	< 2 μ.
		Traitements à l'eau.					
Gros blocs	175	3,750	0,479	0,019	0,038	trace	–
Petits blocs	57	0,006	0,013	0,009	–	–	–
Schistes calibrés	50	–	–	0,546	0,173	0,152	0,014
		Traitements avec solutions.					
Gros blocs (Cl_2Mg N)	187	2,773	4,400	1,326	3,904	1,964	0,108
Petits blocs (Cl_2Mg N)	53	0,270	0,580	0,500	0,566	0,639	0,030
Schistes calibrés :							
par Cl_2Mg	50	–	–	0,518	0,230	0,245	0,023
par SO_4H_2	–	–	–	0,477	0,120	0,240	0,009
par CO_3Na_2	–	–	–	0,476	0,077	0,146	0,009

On constate que le traitement à l'eau a provoqué une fissuration de la roche plus marquée sur les gros blocs que sur les petits (comparez lignes 1 et 2) mais il n'y a pas formation d'éléments fins. Au contraire, en présence de Cl_2Mg il se forme une quantité importante de limon et d'argile. Tous les traitements sur schistes calibrés conduisent à la formation d'élé-

[1] *Comptes rendus*, **225**, 1947, p. 745.

ments fins à peu près en même proportion; seul Cl_2Mg se distingue par un effet un peu plus intense.

Le diagramme de thermo-balance des fractions « limon » ne montre pas de modifications sensibles à la suite des traitements par l'eau et CO_3Na_2. Par contre il apparaît 1,5 % d'eau hygroscopique pour les produits traités par SO_4H_2 et Cl_2Mg. Ce dernier traitement appliqué aux gros fragments de schistes aboutit à une transformation beaucoup plus considérable caractérisée par une perte d'eau de 9 % s'étalant entre 200 et 400°. Les diagrammes de rayons X ne mettent pas en évidence de produits nouveaux mais montrent un élargissement de la raie centrale, particulièrement nette pour la fraction argile à la suite du traitement par Cl_2Mg. Un léger dédoublement de cette même raie semble s'être produit sous l'influence du traitement par SO_4H_2. Ajoutons enfin, que des blocs de schiste de même provenance abandonnés pendant 10 mois à l'action du climat sur une aire cimentée se sont divisés en 8 à 10 éléments grossiers.

Par contre, les fragments de granite traités à l'étuve par H_2O se sont recouverts d'un enduit ferrugineux et de sels minéraux comme dans les essais de P. Birot. Traités par Cl_2Mg on observe seulement la formation de sables apparemment inaltérés.

Ces essais montrent que les roches étudiées peuvent s'altérer assez rapidement et que la nature de leur altération est commandée par celle des solutions à leur contact.

PSYCHOPHYSIOLOGIE. — *Contribution à l'étude des fonctions corticales chez l'Homme par la méthode des réflexes conditionnés électro-corticaux.* II. *De la modification par l'alcool des couleurs des images consécutives et des images consécutives conditionnées.* Note (*) de M. **Nicolas A. Popov** et Mme **Catherine Popov**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Nous avons déjà mentionné dans une précédente Note (1) l'influence de l'alcool sur le rythme des images consécutives. De nombreuses expériences nous ont permis de constater que non seulement le rythme, mais encore les couleurs étaient modifiées par l'alcool. Ce dernier point fera l'objet de la présente Note.

Les expériences ont été exécutées de la manière suivante : le sujet se trouve dans une chambre obscure, placé en face d'une lampe de 80 W distante de 72 cm, et reçoit toutes les 2 à 5 mn un ou deux éclairs lumineux d'une durée d'un quart de seconde. On enregistre l'électroencéphalogramme en dérivation occipito-temporale. Après les éclairs lumineux, le sujet dessine

(*) Séance du 23 novembre 1953.

(1) *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 930.

en couleurs sur un papier noir, les images consécutives telles qu'il se souvient les avoir vues. Voici la suite des couleurs obtenues constamment dans chaque série après chaque éclairage : les trois ou quatre premières images sont rouges, jaunes, orange ou un mélange de ces couleurs, les suivantes varient entre le rouge et le bleu, les dernières sont bleues et vertes.

Après ingestion d'alcool (75 cm³ à 40 %) les couleurs perdent d'abord de leur intensité, puis disparaissent et les images deviennent absolument blanches. Quand l'effet de l'alcool se dissipe, les séries sont à nouveau plus ou moins colorées et au bout de quelques temps réapparaît la série habituelle.

Au cours des expériences, on associait à la lumière une stimulation sonore qui précédait immédiatement la stimulation lumineuse. Une seconde après le début de ce son, on envoie les éclairs lumineux. Comme nous l'avions signalé dans les Notes précédentes ([2]), quand le conditionnement est établi le son isolé provoque des phénomènes identiques à ceux obtenus lors de la stimulation son-lumière. Mais l'agent conditionnel (son) provoque au début une réaction plus faible que la lumière; au cours des répétitions cette réaction devient de plus en plus forte. Les premières images conditionnées apparues sont des nuages blancs, gris et jaune pâles, et des nuages contenant un noyau coloré. Par la suite, apparaissent les figures qui remplacent les nuages. Quand le conditionnement est établi, les couleurs de la série d'images consécutives conditionnées dans son ensemble, deviennent semblables à celles des séries d'images consécutives obtenues lors des combinaisons son-lumière.

Si nous divisons chronologiquement en trois groupes les 93 expériences (sujet MR) portant sur de nombreux mois, où le son seul provoquait l'apparition d'une série d'images consécutives, on constate :

a. que les nuages qui étaient nettement représentés dans le premier groupe, diminuent progressivement :

I.	II.	III.
31	15	2

b. que les figures colorées apparaissent pour la plupart dans le troisième groupe :

I.	II.	III.
0	16	26

Donc les images consécutives conditionnées apparaissent graduellement plus tard au cours de la formation du conditionnement.

([2]) *Comptes rendus*, **236**, 1933, p. 744.

Le tableau ci-dessous présente un exemple des couleurs enregistrées au cours d'une séance avec ingestion d'alcool (séance n° 326 du 17 juillet 1953).

Temps d'apparition (en secondes) des images consécutives à la stimulation son-lumière, et colorations successives de ces images
(**B**, blanc; **b**, bleu; **o**, orange; **j**, jaune; **g**, gris; **r**, rouge encadré de bleu).

Avant alcool....	o. 7	o. 13		o. 19			j. 24	j. 29		r. 37			b. 47						
3 mn après.....								B. 29				B. 46						B. 72	
9 mn après......						B. 23								g. 49			g. 65		g. 102
29 mn après.....			o. 15		o. 21			o. 29	o. 35		j. 39		r. 47		b. 52	b. 61			

Ce qui se passe sous l'influence de l'alcool peut être comparé, en sens inverse, avec ce qui se passe, à plus longue échéance, lors de la restitution des lésions corticales [Economo, Poetzl et Fuchs ([3]), Poppelreuter ([4]), Gelb et Goldstein ([5])]. D'abord tout est vu en gris, puis le sujet perçoit les couleurs rouges et bleues. Sous l'influence de l'alcool, la décoloration des images aboutit à la vision blanc-noir. D'après Gelb, Goldstein ([4]) la vision blanc-noir serait complètement indépendante de la vision colorée. Cela permet de comprendre l'apparition des visions blanches chez les alcooliques (cauchemars et zoopsies).

Chez un de nos sujets (BG) qui eut une grave contusion à la tête pendant la guerre, les images consécutives provoquées par les éclairs lumineux et les images consécutives conditionnées étaient uniquement et toujours blanches.

Comment agit l'alcool sur les images consécutives conditionnées provoquées par le son isolé (agent conditionnel) ? Nous constatons que cet agent provoque après alcool des images blanches comme on l'a constaté après la stimulation son-lumière. Voici la série des images consécutives conditionnées provoquées par le son isolé, obtenue également au cours de la séance n° 326 du 7 juin 1953, 6 mn après alcool :

Couleurs........................	**B.**	**B.**
Temps d'apparition...........	19	45

Étant donné que dans ces cas les images consécutives ont été provoquées sans lumière — par le son seul — on est en droit d'affirmer que l'action de l'alcool sur les images consécutives peut se réaliser sans participation nécessaire des processus rétiniens.

([3]) *Z. f. d. ges. Neurol. et Psychiatrie*, **48**, 1918, p. 273.
([4]) *Z. f. d. Neurol. et Psychiatrie*, **88**, 1923, p. 139 et suiv.
([5]) *Z. f. Psychol. et Physiol. d. Zinneorgane*, **83**, 1919.

PSYCHOPHYSIOLOGIE. — *Sur la possibilité d'un apprentissage latent chez* Blattella germanica. Note (*) de M. **Henri Verron**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Au cours d'expériences sur l'apprentissage d'un labyrinthe simple par *Blatella germanica* (technique de Goustard) ([1]), j'ai eu l'occasion d'abandonner le sujet sur le labyrinthe un peu avant le début de l'expérience. Je rappelle que celle-ci consiste en dix parcours successifs, avec repos dans un abri obscur et familier pendant 3 mn, entre chaque parcours; la Blatte reste ensuite au repos pendant 30 mn. Au bout de ce temps, dix nouveaux parcours sont effectués, et, s'il y a réminiscence, on doit observer une baisse importante des erreurs dans la deuxième série par rapport à la première.

Or, si l'on commence le dressage après une exploration préalable et libre du labyrinthe par le sujet, on s'aperçoit qu'il commet un nombre d'erreurs beaucoup moindre que les témoins; ceux-ci en effet, soumis au dressage dès la sortie de l'abri pénètrent 199 fois dans les culs-de-sac au cours de la première série (sur 8 Blattes au total) et 132 fois dans la seconde série; les sujets qui ont pu explorer le labyrinthe ne font que 132 erreurs dès la première série; mais dans la deuxième série, le nombre d'erreurs baisse assez peu. Les sujets ont alors atteint leur plafond; plusieurs auteurs ont déjà remarqué que le nombre des erreurs commises par les Blattes ne pouvait baisser indéfiniment, dans les conditions habituelles de l'expérience. Le fait de laisser au début les animaux 5, 10 ou 20 mn sur le labyrinthe ne change rien au résultat final.

Il s'agit sans doute d'une simple adaptation aux conditions générales de l'environnement familiarisation ou peut-être : suppression d'une perturbation due à l'intervention de l'expérimentateur (dès la sortie de son abri, la Blatte est introduite brusquement dans un labyrinthe très éclairé). J'ai répété l'expérience en recouvrant le labyrinthe d'une plaque de verre sur laquelle la Blatte était déposée et laissée en repos. L'économie des erreurs, après le début de l'apprentissage, atteint les mêmes valeurs que si l'animal avait librement disposé du labyrinthe.

Mais si, avant d'y déposer la Blatte, on glisse sous la plaque de verre une feuille de papier blanc ou noir qui dérobe au sujet la vue du labyrinthe, alors le nombre des erreurs, dès le début de l'apprentissage, monte au même niveau que chez les témoins, dressés dès leur sortie de l'abri.

Ces résultats, hautement significatifs au point de vue statistique, nous

---

(*) Séance du 23 novembre 1953.

([1]) *Revue Scientifique*, 86, 1948, p. 419-423.

obligent à admettre : 1° que la Blatte perçoit aisément le labyrinthe à travers la plaque de verre; 2° que ses perceptions sont utilisées dans l'apprentissage subséquent; 3° que par conséquent l'apprentissage peut se fonder uniquement sur des stimuli visuels préalables.

On sait que le Rat blanc, laissé libre de parcourir sans aucune sanction un labyrinthe, avant l'apprentissage, rattrape et dépasse très rapidement les témoins soumis d'emblée au dressage. C'est le phénomène de l'*apprentissage latent*, à propos duquel se sont élevées bien des polémiques. La réalité du phénomène semble maintenant bien établie; elle conduit à admettre chez le Rat la formation d'une « cognitive map » (Tolman) du phénomène, qui n'est ni consciente, ni surtout formulée. Il semblerait excessif d'étendre une pareille interprétation à ce que j'ai observé sur un Insecte aussi primitif que *Blattella*, aussi jusqu'à plus ample informé, je préfère y voir le jeu d'une adaptation aux facteurs externes et à l'ensemble de l'expérience.

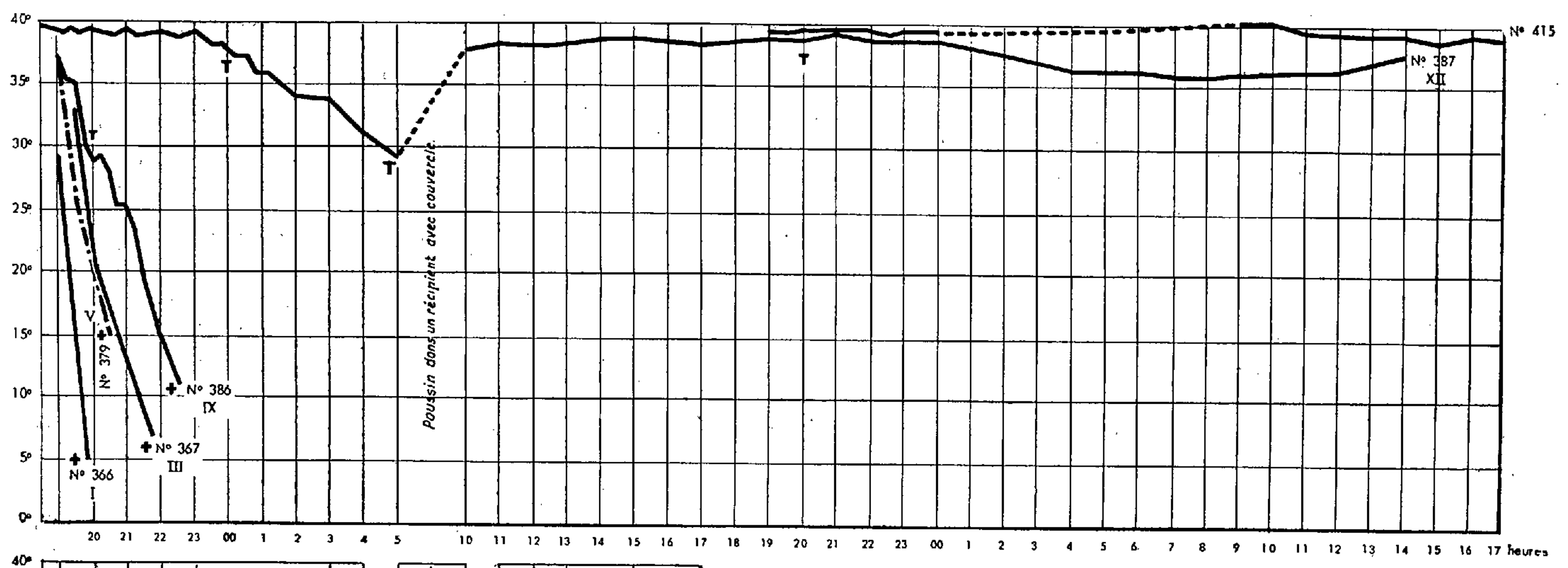
PHYSIOLOGIE COMPARÉE. — *L'établissement de la thermo régulation chez le poussin du Manchot d'Adélie* (Pygoscelis adeliæ). Note de M. **Jean Sapin-Jaloustre**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

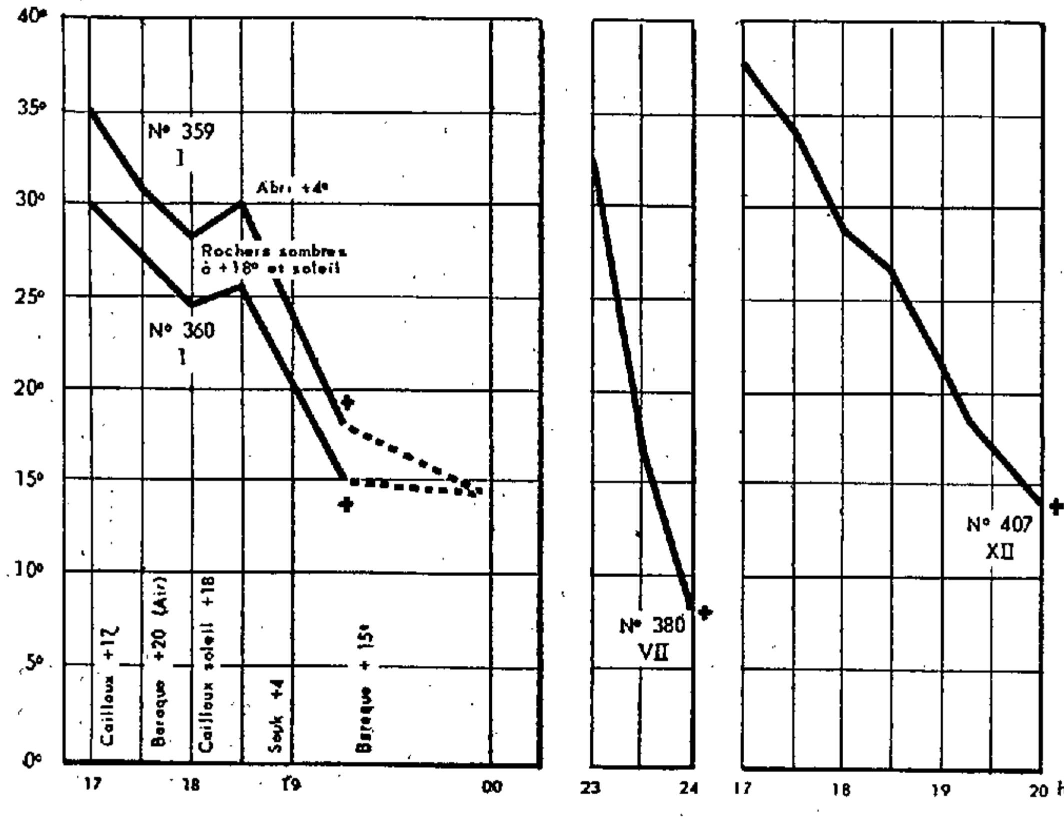
L'établissement précoce (15e jour) chez le poussin Adélie d'une thermo-régulation efficace dans les conditions climatiques de l'été antarctique précède une transformation de la vie sociale : la formation des crèches de poussins.

Au cours de l'Expédition antarctique en Terre Adélie 1948-1951 (Missions P.-E. Victor) nous nous sommes proposé de rechercher, d'une part, dans quelles conditions s'établit la thermorégulation du poussin de Manchot d'Adélie, d'autre part, une corrélation éventuelle entre l'établissement de cette thermorégulation et les modifications du comportement étudiées dans un Mémoire précédent (1). Dans ce but, nous avons enregistré la température cloacale et observé les réactions de poussins d'âge connu, isolés du nid et exposés aux conditions extérieures. Les graphiques ci-après résument les résultats chez des poussins d'âge croissant.

Les poussins de 1, 3, 5 et 7 jours se comportent comme des corps physiques, compte tenu de leur taille et de leur poids. Au contraire, chez le poussin 386, de 9 jours, pesant 412 g, apparaissent les premiers phénomènes décelables de régulation thermique : frissons thermiques, paliers dans la courbe de température. Le poussin 407 de 12 jours, mais très hypotrophique (212 g), manifeste aussi une thermorégulation puisqu'il se refroidit moins vite que le poussin 379 plus lourd (295 g) mais n'ayant que 5 jours.

(1) J. Sapin-Jaloustre et F. Bourlière, *Alauda*, 19, 1951, p. 65-83.





Courbes de thermorégulation de poussins d'âges différents (l'âge, eu jours est indiqué par le chiffre romain en bout de chaque courbe). Le graphique du haut concerne les poussins à développement normal, celui du bas à gauche, les poussins à développement retardé et celui du bas à droite deux poussins de 1 jour soumis à des températures variables. Sauf indication contraire la température ambiante est entre 0 et — 1°, le vent entre 1 et 3 m/s.

+ = Mort apparente; T = Frisson thermique.

Age, taille et poids des poussins étudiés. — n° 359 : 1 jour, 14,5 cm, 107 g; n° 360 : 1 jour, 14 cm, 89 g; n° 366 : 1 jour, 13,5 cm, 77 g; n° 367 : 3 jours, 15 cm, 82 g; n° 379 : 5 jours, 19,5 cm, 295 g; n° 380 : 7 jours, 18,5 cm, 135 g; n° 386 : 9 jours, 20,5 cm, 412 g; n° 387 : 12 jours, 27 cm, 649 g; n° 407 : 12 jours, 20,5 cm, 212 g; n° 415 : 15 jours, 27 cm, 672 g.

Un autre poussin de 12 jours le n° 387 pesant 649 g maintient sa température pendant 4 h, puis frissonne et se refroidit par palier jusqu'à 30°. Mais, à l'abri du vent, il retrouve en 10 h sa température normale et à une deuxième exposition, la défense est efficace pendant 16 h. Le poussin 415 de 15 jours pesant 672 g règle parfaitement sa température pendant 22 h d'exposition continue. Une perte de poids de 152 g atteste l'importance de la régulation chimique.

En conclusion : des phénomènes thermorégulateurs sont décelables dès le neuvième jour; la thermorégulation est relativement efficace à 12 jours chez un poussin bien développé; elle existe mais est inefficace chez un poussin hypotrophique du même âge; elle est enfin complètement efficace chez un poussin normal de 15 jours; la température cloacale au moment de la mort par le froid est voisine de 15°.

L'établissement d'une thermorégulation efficace chez le Poussin précède de quelques jours l'abandon des nids, la séparation des poussins et des parents, l'affaiblissement du comportement territorial, la formation des crèches de poussins.

GÉNÉTIQUE PHYSIOLOGIQUE. — *Influence de la température sur le développement d'une tumeur héréditaire chez la Drosophile* (Drosophila melanogaster *Meig.*). Note de M. **Sabbas Ghelelovitch**, présentée par M. Émile Roubaud.

Un séjour des larves à 30° C pendant 24 heures suffit pour inhiber la formation des tumeurs, chez une partie des individus. Cet effet est beaucoup plus prononcé si le chauffage est effectué au cours de la deuxième moitié de la vie larvaire. Les modificateurs génétiques jouent un rôle important dans la réaction des mouches à ce traitement.

Plusieurs auteurs ont déjà signalé l'influence de la température ambiante sur le développement des tumeurs héréditaires chez la Drosophile (¹), (²).

Ces expériences ayant été faites avec des larves élevées sur un milieu à base de levure vivante, on pouvait penser, comme l'a fait remarquer Hartung, que l'action thermique, en influençant la vitesse de la multiplication des levures, intervenait en modifiant la quantité de nourriture mise à la disposition des larves. On sait, en effet, que la quantité et la qualité de la nourriture agissent sur le développement des tumeurs chez la Drosophile. Cet effet indirect possible de la température a été éliminé dans les expériences exposées ci-après, où je me suis servi d'un milieu à base de levure cuite.

En travaillant avec mes souches de drosophiles *cl tu* et *tu vg bw*, précédemment

(¹) Hartung, *J. Exp. Zool.*, 106, 1947, p. 223-232; *Science*, 107, 1948, p. 296-297.

(²) Harnly, Friedman, Emery et Glassman, *Cancer Research*, 11, 1951, p. 254.

décrites [3], j'ai pu constater par des expériences préliminaires, effectuées à des températures s'échelonnant entre 17 et 30°C, que seule la température extrême de 29-30°C s'est montrée active, en supprimant les tumeurs chez une partie des individus. Les chiffres ci-dessous montrent également que l'importance du phénomène est très différente pour les deux souches.

Il est à noter que si ces souches portent le même gène *tu*, elles diffèrent par d'autres facteurs génétiques qui influencent la manifestation du caractère.

Culture	Nombre de mouches écloses: sans tumeur	avec tumeur	χ^2
cl tu à 24°C.........	53	111	91,24
» à 30°C.........	153	32	
tu vg bw à 24°C.....	–	290	6,67
» à 30°C.....	14	383	

Ce fait établi, il était intéressant de préciser la période de la vie larvaire au cours de laquelle le chauffage était actif.

Séjour à 30°C.	Nombre de lots.	♂♂ Nombre d'individus.	♂♂ Proportion des mouches sans tumeur, exprimée en angles.	♂♂ Différence avec le témoin.	♀♀ Nombre d'individus.	♀♀ Proportion des mouches sans tumeur, exprimée en angles.	♀♀ Différence avec le témoin
			Culture : *cl tu*.				
Témoin à 24°C...	3	141	33,79 ± 2,37	–	111	35,61 ± 1,09	–
2e jour..........	2	47	39,43 ± 1,54	5,70 ± 2,82	50	37,28 ± 6,40	1,67 ± 6,49
3e »	2	57	55,47 ± 10,15	21,68 ± 10,42	53	69,41 ± 5,97	33,80 ± 6,07
4e »	1	19	71,06	37,27	10	71,56	35,95
1er + 2e jour.....	2	79	44,71 ± 0,37	10,92 ± 2,40	58	42,34 ± 9,42	6,73 ± 9,48
3e + 4e »	3	119	70,13 ± 2,93	36,34 ± 3,77	110	74,20 ± 5,53	38,59 ± 5,64
1+2+3+4e jour.	2	29	68,34 ± 2,84	34,55 ± 3,70	49	79,46 ± 9,92	43,85 ± 9,98
			Culture : F_1 de ♀ *cl tu* × ♂ *tu vg bw*.				
Témoin à 24°C...	5	248	0	–	231	7,15 ± 2,78	–
1er jour.........	3	119	13,54 ± 4,75	13,54 ± 4,75	133	22,18 ± 2,15	15,03 ± 3,51
2e »	3	88	13,50 ± 3,53	13,50 ± 3,53	84	14,58 ± 5,68	7,33 ± 6,32
3e »	2	131	23,02 ± 6,12	23,02 ± 6,12	156	55,88 ± 0,79	48,73 ± 2,89
4e »	4	105	31,04 ± 8,29	31,04 ± 8,29	120	35,14 ± 5,75	27,99 ± 6,40
1er + 2e jour.....	3	72	15,07 ± 5,34	15,07 ± 5,34	59	7,61 ± 5,29	0,46 ± 5,98
3e + 4e »	2	62	32,39 ± 10,84	32,39 ± 10,84	76	54,67 ± 7,55	47,52 ± 8,05
1+2+3+4e jour.	2	68	40,81 ± 14,75	40,81 ± 14,75	99	63,32 ± 7,62	56,17 ± 8,11
			Culture : F_1 de ♀ *tu vg bw* × ♂ *cl tu*.				
Témoin à 24°C..	6	100	17,90 ± 4,62	–	105	8,90 ± 3,02	–
1er + 2e jour....	5	88	18,42 ± 0,35	0,52 ± 4,63	74	10,40 ± 4,81	1,50 ± 5,68
3e + 4e »	2	49	64,05 ± 10,75	46,15 ± 11,70	67	75,88 ± 0,97	66,98 ± 3,17

(3) *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 1600.

L'expérience a été faite avec des larves de la souche *cl tu* et avec les hybrides F_1 entre cette souche et la souche *tu vg bw*. Les résultats sont résumés dans le tableau ci-dessus. Dans ce tableau, pour chaque traitement figurent les moyennes pondérées calculées après la transformation angulaire des résultats observés dans les différents lots expérimentaux.

A l'examen du tableau, on s'aperçoit que les larves ne sont pas également sensibles durant tout leur développement : durant la deuxième moitié de leur évolution, elles sont nettement plus sensibles qu'au cours des deux premiers jours. Il ne semble pas exister de différence entre la réaction au chauffage des mâles et des femelles.

La suppression des tumeurs par le chauffage est un phénomène réel qui n'est pas dû à une sélection des individus sans tumeurs, favorisée par la température élevée. En effet, si l'on observe une grande mortalité dans les lots ayant subi le traitement thermique, cette mortalité n'est pas sélective : le calcul statistique ne permet de déceler aucune corrélation entre la mortalité et la proportion des adultes sans tumeur. Du reste, le cas des ♂♂ F_1 de ♀ *cl tu x* ♂ *tu vg bw* suffit déjà pour prouver l'action directe du chauffage.

L'inhibition de la formation des tumeurs par le chauffage se limite à la génération des individus traités. Les tumeurs réapparaissent dans leur descendance.

CYTOLOGIE. — *Les lophocytes de l'Éponge* Pachymatisma johnstonni *Bow*. Note (*) de Mlle **Odette Tuzet** et M. **Max Pavans de Ceccatty**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

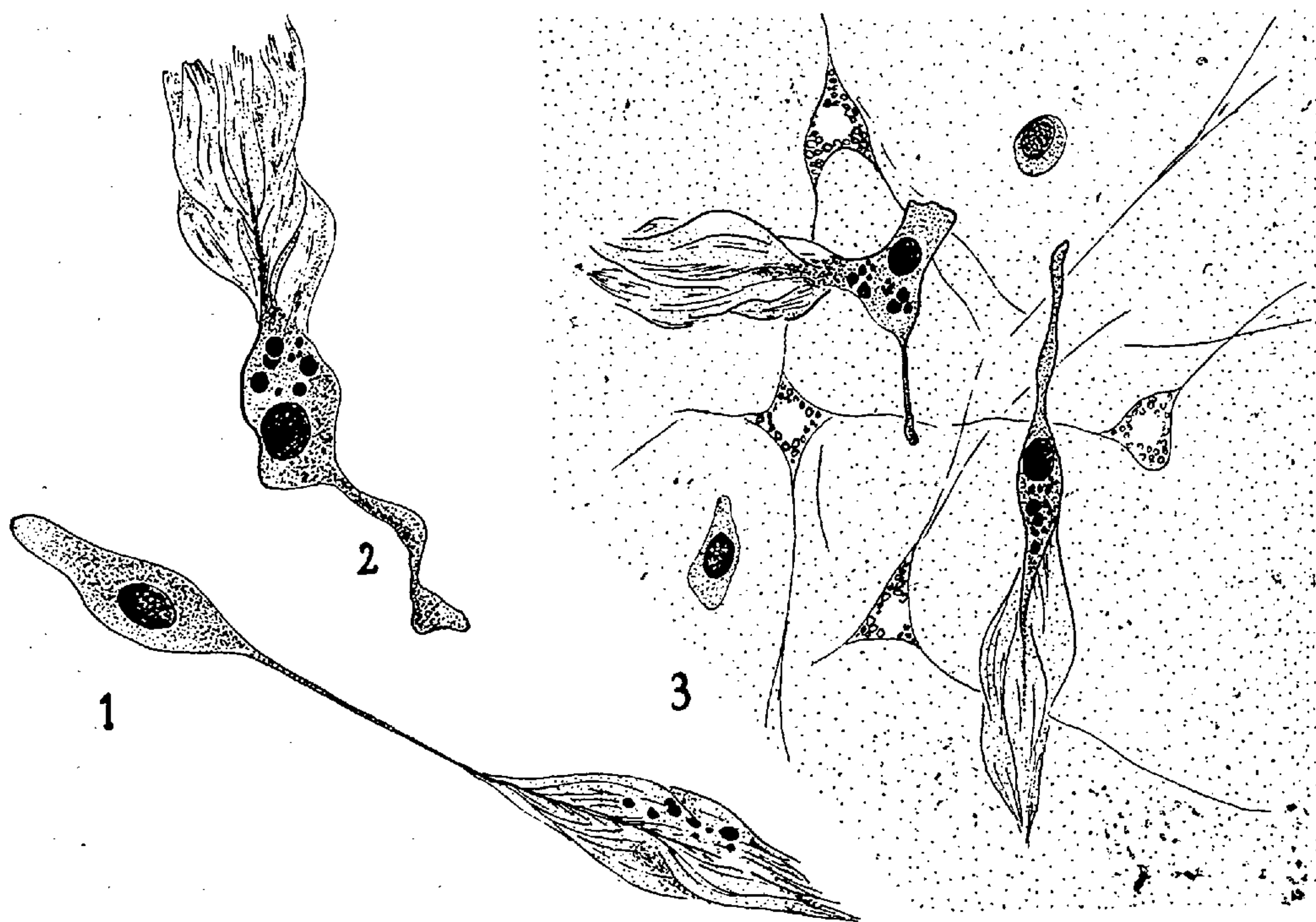
Dans une publication récente, Ankel et Winterman-Kilian (1952) [1] ont décrit des cellules très différenciées, les lophocytes, découvertes dans le double épithélium d'une Éponge d'eau douce *Ephydatia fluviatilis*. Ces cellules sont caractérisées par de fins filaments, réunis en bouquet au sommet d'un prolongement protoplasmique rétractile, et constituant ainsi une sorte de pinceau plus ou moins étalé. Les auteurs étudient par ailleurs, la structure de l'épithélium double abritant ces lophocytes et montrent qu'il existe à ce niveau, un réseau de fibrilles indépendantes, condensées en faisceaux entrecroisés. Si bien que la morphologie de ces lophocytes, comme leur localisation, amènent Ankel et Winterman-Kilian à s'interroger sur la nature de ces cellules et à suggérer, comme réponse, un rôle musculaire ou nerveux, quoique l'indépendance de ces cellules entre elles, et par rapport au réseau de fibrilles épithéliales, rende cette suggestion difficilement acceptable.

(*) Séance du 23 novembre 1953.

[1] *Z. Naturforsch.*, 7, 1952, p. 475-481.

Nous avons retrouvé dans les tissus d'une Éponge siliceuse Tétractinellide, *Pachymatisma johnstonni* (Bowerbank) des lophocytes proches de ceux que les auteurs sus-cités ont signalés chez *Ephydatia*.

Après fixation au Champy, et diverses autres techniques microscopiques, les lophocytes de *Pachymatisma* se présentent avec un noyau dense, non nucléolé, dans un cytoplasme épais souvent envahi par des granulations mélaniques. L'aspect en étoile du corps cellulaire est rare, la cellule étant le plus fréquemment allongée, avec son pinceau à une extrémité (*fig.* 1). Les fines baguettes piquées dans la cellule et décrites chez *Ephydatia* n'ont jamais été aperçues ici. L'image la plus courante est celle d'un élément mobile à locomotion amoeboïde (*fig.* 2).



Mais le pinceau demeure la caractéristique fondamentale. Nous avons pu observer deux faits importants. D'une part, les filaments souples qui constituent ce pinceau ne sont pas détachés les uns des autres mais enrobés dans une sorte de substance mucilagineuse commune : cela donne un aspect strié « en flamme » lorsque le pinceau est fermé, et « en membranelle » quand il est déployé. D'autre part, il apparaît que ce système ne constitue pas des prolongements protoplasmiques proprement dits, mais un exoplasme, un appareil externe proche d'une ciliature.

L'attache de cet appareil se fait, non pas à l'extrémité de la hampe (représentant un prolongement protoplasmique vrai), mais tout le long

de cette hampe qui va en s'amincissant et joue ainsi le rôle d'un rachis : ce rachis occupe l'axe central du pinceau et sert d'insertion sur toutes ses faces, à l'appareil fibrillaire.

Ces lophocytes ont été observés en plusieurs endroits de l'Éponge *Pachymatisma*. Ils existent en très grand nombre dans les couches épidermiques superficielles, au-dessus de la carapace de spicules sterrasters qui entoure l'animal. Dans cet épithélium, les lophocytes sont indépendants d'un réseau complexe de cellules ectodermiques et conjonctives anastomosées par des faisceaux plus ou moins épais (*fig.* 3). Mais, par ailleurs, on peut relever la présence de lophocytes, plus rares, au-dessous de la cavité hypodermique, dans le mésenchyme dense et musculaire qui borde cette cavité, les canaux et les sphincters.

La morphologie de ces lophocytes montre leur mobilité et la nature exoplasmique de leur appareil fibrillaire : La localisation de ces éléments les émancipe d'un système de réseau quelconque. Nous pensons, pour cela, qu'il est difficile de les assimiler à des cellules musculaires ou nerveuses hautement spécialisées. D'autant plus difficile qu'il existe chez *Pachymatisma johnstonni* une lignée typique de cellules musculaires à caractères différentiels indiscutables et, en outre, des cellules nerveuses bien individualisées et tout aussi caractérisées (que nous décrirons ultérieurement).

Par contre, il semble qu'il faille rechercher la signification des lophocytes du côté d'un système excréteur. Si l'on se reporte aux cellules flammes décrites chez les Turbellariés Triclades ou Polyclades, celles de *Leptoplana tremellaris* par exemple, on ne peut qu'être frappé par la ressemblance de ces éléments. Si on imagine une de ces cellules devenue libre dans le mésenchyme et n'ayant pas de canalicule la prolongeant, on a un lophocyte.

Le protoplasme du lophocyte élaborerait les pigments mélaniques qui s'y accumuleraient et seraient ensuite, soit rejetés dans le mésenchyme par l'intermédiaire de la flamme vibratile et absorbés ensuite par d'autres cellules, soit rejetés avec le lophocyte lui-même qui aurait perdu son pinceau. C'est par desquamation superficielle de l'épiderme externe qui est la zone des dépôts mélaniques de l'Éponge que seraient évacuées les cellules bourrées de pigment.

ENTOMOLOGIE. — *Un nouveau mode d'alimentation chez la larve d'*Anopheles turkhudi *et les caractères morphologiques particuliers à cette larve*. Note (*) de M. **Ravi Iyengar**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

La façon de se nourrir des larves d'Anophèles a été décrite pour la première fois par Nuttal et Shipley (1901). Puis Christophers et Puri (1927)

(*) Séance du 23 novembre 1953.

ont étudié en détail les deux modes d'alimentation des larves d'Anophèles aux dépens 1° de la couche bactérienne, ce qu'ils ont appelé « *film-feeding* », et 2° du plancton, ce qu'ils ont dénommé « *free-feeding* ».

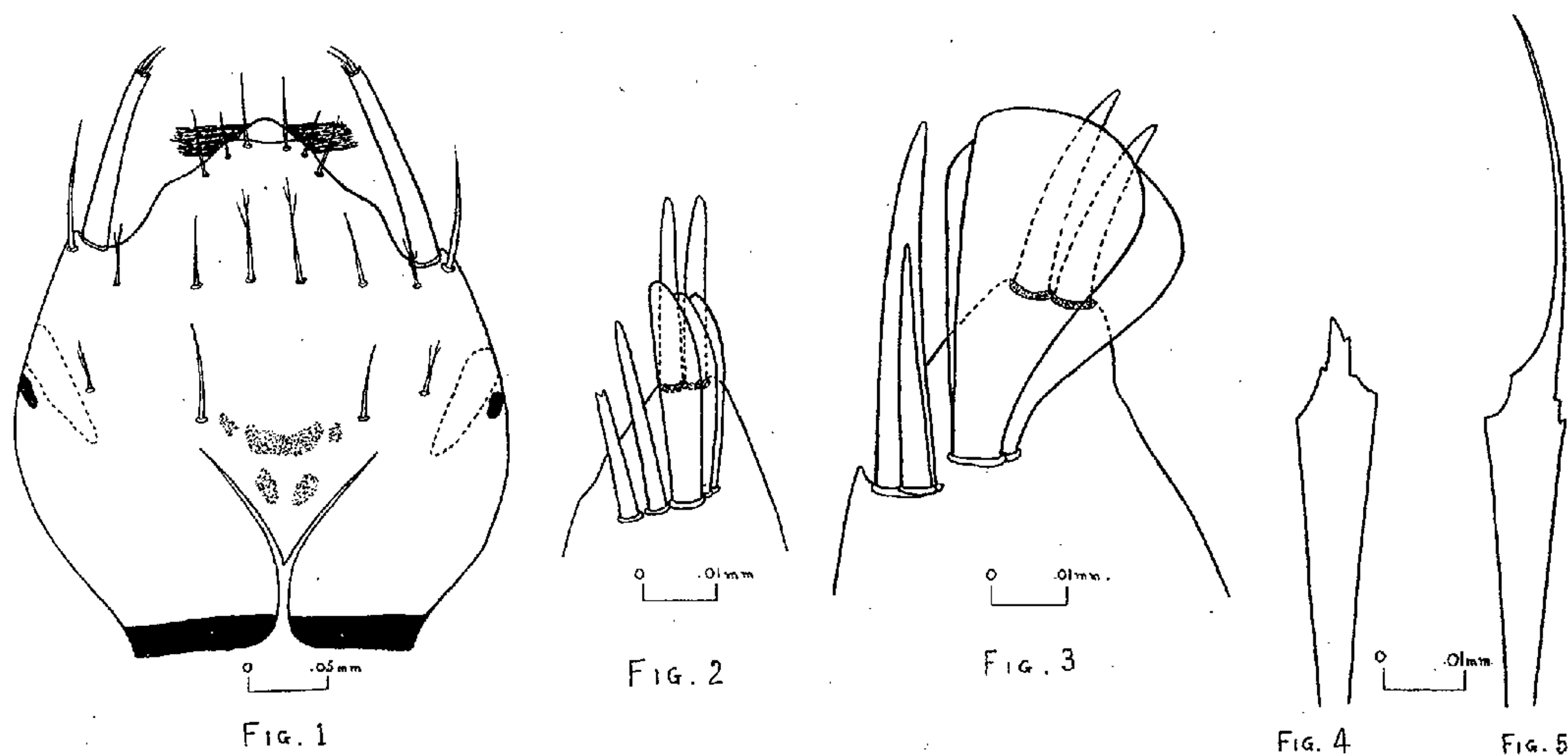
Les descriptions de ces auteurs conviennent à presque toutes les espèces d'Anophèles. Mais nous avons trouvé que la larve d'*Anopheles turkhudi* a une façon très particulière de se nourrir. Aussi, nous a-t-il paru intéressant d'étudier cette espèce en détail.

La larve d'*Anopheles turkhudi* ne vit pas à la surface de l'eau, mais souvent à plusieurs millimètres au-dessous de celle-ci. Elle ne s'alimente pas de plancton, et par conséquent, la face dorsale de sa maxille est dépourvue des fines soies qui servent à la filtration de l'eau chez les autres espèces d'Anophèles. Elle se nourrit d'Algues filamenteuses, telles que *Spirogyra*, et se trouve seulement dans les eaux contenant ces végétaux. La larve s'empare d'un filament de *Spirogyra*, et, à l'aide des brosses buccales, l'attire progressivement dans la bouche tout en l'ingérant, à la manière d'un Serpent engloutissant un autre Serpent. Nous appellerons ceci « *ingestion lente* ». Les dissections des larves d'*Anopheles turkhudi* récoltées dans la nature et tuées aussitôt après capture, montrent que l'estomac ne contient que des fialements de *Spirogyra* mais aucun organisme planctonique. On a observé que la tête d'*Anopheles turkhudi* peut se déplacer facilement dorso-ventralement à la recherche de filaments d'algues.

En rapport avec le changement du mode d'alimentation, les brosses buccales ont perdu la fonction de produire des courants d'eau, et elles diffèrent par leur structure des brosses buccales d'une larve normale. Elles sont droites, dirigées vers l'extérieur, et présentent à leurs extrémités des soies en forme de crochet (*fig.* 1). De plus, on observe sur la face ventrale du pré-clypeus, plusieurs petites soies également en forme de crochet. Les soies présentes sur la face dorsale de la maxille semblent aider à entraîner les filaments plutôt qu'à filtrer les particules en suspension dans l'eau. Quoique la larve puisse tourner sa tête d'un angle de 180°, on l'a rarement observée conservant cette attitude plus de 2 ou 3 mn. De plus, elle ne se nourrit jamais dans cette position.

La larve d'*Anopheles turkhudi* ne flotte pas à la surface de l'eau dans la position des autres larves d'Anophèles. Le grand axe de son corps fait un angle de 30 à 60° avec la surface de l'eau, et l'on a souvent observé qu'elle peut même prendre une position perpendiculaire. Nous avons constaté qu'elle peut rester submergée 2 ou 4 mn, ou même plus. Les structures servant à maintenir la larve normale dans une position horizontale, comme (1), les soies palmées (2), les orifices stigmatiques (3), une paire d'appendices contractiles située à l'extrémité antérieure du thorax et (4), les processus foliacés situés à l'extrémité des palpes maxillaires (*cf. fig.* 2 et 3), sont mal développés. Les soies palmées sont peu nombreuses, petites,

et présentes seulement sur les segments abdominaux IV, V, VI. Leur racine est très courte, les lames peu nombreuses et pourvues d'un petit filament. La lame d'une soie palmée mesure de 25 à 37,5 μ, et le filament



est de 7,5 à 10 μ (*fig.* 4). Les soies palmées paraissent mal formées pour s'adapter aux forces de tension superficielle. Chez une larve normale, comme celle d'*A. superpictus*, la lame mesure 50 à 80 μ, et le filament est de 25 à 37,5 μ (*fig.* 5).

Conclusion. — Les structures maintenant la larve dans une position horizontale chez les autres Anophèles, sont mal développées et non fonctionnelles chez *A. turkhudi*. Elles persistent tout de même. D'autre part, nous savons que *A. turkhudi* a conservé la possibilité de faire tourner sa tête de 180°. Ces caractères permettent de supposer que *A. turkhudi* aurait évolué à partir d'un ancêtre s'alimentant en « *free-feeding* ». La régression de ces structures paraît liée à un changement du mode d'alimentation.

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *La production par « régénération directe » des tarses hypotypiques et des tarses pentamères au cours du développement post-embryonnaire chez le Phasme femelle* (Carausius morosus *Br.*). Note (*) de M. **André Voy**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

La production par « régénération directe » des tarses hypotypiques (mono, di, tri, tétramères) et des tarses pentamères au cours du développement post-embryonnaire chez le Phasme (*Carausius morosus* Br.) est déterminée par le niveau de l'amputation.

Les amputations ont porté sur plus de 600 individus appartenant aux six âges ou stades que comporte le développement larvaire du Phasme

(*) Séance du 23 novembre 1953.

femelle (*Carausius morosus* Br.) et ont été effectuées par extirpation ou section, soit du tarse entier à partir de l'articulation tibio-tarsienne, soit des 2e, 3e, 4e ou 5e articles au niveau de leur articulation respective, au début de la première phase de l'intermue, la plus favorable à la régénération [1]. Elles ont été poursuivies à chaque mue, depuis l'éclosion jusqu'à la mue pré-imaginale. L'autotomie consécutive à cette blessure ne s'est produite que très exceptionnellement et la régénération résultante rentrait alors dans un type précédemment étudié [2].

Dans les autres cas, un régénérat s'extériorise à partir de la blessure dès l'exuviation suivante. Sa croissance régénératrice à chaque âge a été mesurée sur plus de 20 individus jusqu'à la mue imaginale. Le tarse de la patte symétrique intacte servait de base de référence pour cette mesure. Pour toutes les amputations, à chaque âge (sauf l'âge pré-imaginal), l'article antérieur à la section, resté intact, à partir duquel s'effectue la régénération (tibia, quatre premiers articles du tarse) subit une notable réduction linéaire indice de la profonde morphallaxie dont il est le siège; elle s'atténue progressivement au bout de 3 à 4 intermues au moins, surtout pour le tibia. Malgré des réactions individuelles consécutives au traumatisme, un peu différentes, les résultats pour chaque article, à chaque âge, concordent dans des limites de variation assez étroites.

1. Ablation du tarse entier. — Le tibia, à partir duquel se produit la régénération du tarse, subit une réduction linéaire atteignant jusqu'à 35 % à la mue suivant l'amputation, pour descendre ensuite à 20, 10, 5 % après 3 ou 4 intermues et s'annuler. Elle est d'autant plus sensible que le régénérat est plus long et formé d'articles mieux individualisés. Dès la 1re mue, il est presque toujours tétramère, mais aussi parfois tri, di et même monomère; dans ces trois cas, la régulation vers la tétramérie s'effectue au cours des intermues ultérieures, s'il en reste encore à parcourir.

Monomérie. — L'unique article formé, long, porte deux griffes et une pelote terminale; son homologation avec le 5e article est indiscutable. Dans le processus régénérateur, il se formerait donc le 1re.

Dimérie. — L'article basal correspond au métatarse et apparaîtrait donc le 2e dans la formation des articles lors du processus de régénération.

Trimérie. — Le 2e article basal, plus court, correspond au 2e article du tarse (le développement ultérieur le montre); il se reconstitue le 3e.

Tétramérie. — Dans le cas le plus favorable, il se forme un tarse tétramère dont l'article pré-terminal correspond au 4e article; le 3e disparaît au cours du processus régénérateur (région du minimum de croissance).

---

(1) *Comptes rendus*, **231**, 1950, p. 246.
(2) *Bull. Biol. Fr.-Belg.*, **86**, 1952, p. 450-468.

Dans un tarse régénéré à partir du tibia, la reconstitution des parties distale et basale s'effectue d'abord, celle de la région moyenne ensuite et incomplètement. Ce tarse, formé dès la 2e mue, aura à la mue imaginale tous ses articles plus courts que ceux du tarse de la patte atypique régénérée du même âge à partir de la suture trochantéro-fémorale (dont les 1er et 5e articles sont plus longs que ceux de la patte normale).

2. Ablation du 2e article. — La régénération s'effectue uniquement à partir du métatarse (le tibia ne subit pas de réduction); par contre celle du 1er article dépasse 60 % à la 1re mue et s'abaisse à 50, 40, 25, 10 % aux mues suivantes. Le métatarse est donc plus profondément affecté que ne l'était le tibia. La régénération fournit surtout des formes tétramères et quelques cas de tri, di et monomères (la morphallaxie a été si intense que le métatarse se trouve complètement remanié pour former le 5e article). Ces cas exceptionnels se régulariseront ensuite jusqu'à la tétramérie. J'ai observé néanmoins un cas de pentamérie initiale.

3. Ablation du 3e article. — La régénération s'effectue à partir du 2e article, mais le 1er est touché moins largement; le tibia reste intact. Alors que la réduction linéaire du 2e article passe successivement de 55 à 30, 20, 10 % pour s'annuler ensuite, celle du 1er article ne dépasse pas 33, 20, 10, 5 % aux mêmes mues.

Les tarses reconstitués sont presque tous tétramères; quelques cas de trimérie évolueront vers la tétramérie. Cette série d'expériences a encore fourni deux cas de pentamérie initiale.

4. Ablation du 4e article. — Les trois articles intacts font seuls les frais de la régénération, à un degré moindre à mesure que l'on s'éloigne du niveau de la section. La réduction des 1er, 2e, 3e articles est respectivement à la mue suivant l'amputation, de 20, 30, 55 % et s'atténue beaucoup plus lentement pour le 3e article que pour les deux premiers.

On compte jusqu'à 80 % de tarses pentamères formés, quelques tétramères et même trimères ; ceux-ci n'évolueront pas plus loin que la tétramérie, car le remaniement a été tel que le 3e article a disparu pour former le 4e.

5. Ablation du 5e article. — Les quatre articles restants subissent une réduction décroissante du 4e au 1er article respectivement de 60, 40, 10, 3 %. L'obtention des tarses pentamères est devenue la règle, mais par suite du remaniement profond, on observe quelques cas de tétramérie par la refonte du 4e en 5e et la régression du 3e en 4e, comme le montrent des formes intermédiaires au 3e article pourvu de deux pelotes.

Dans les tarses pentamères reconstitués à partir des articulations 2e-3e, 3e-4e et 4e-5e articles, les segments régénérés se reconnaissent facilement à ce qu'ils sont plus étroits, plus courts et moins velus.

En résumé, le tarse produit par « régénération directe » reconstitue d'abord son extrémité distale, puis sa partie basale tandis que sa région moyenne se reforme plus ou moins complètement suivant que la section est plus ou moins proche de la partie distale.

La séance est levée à 16 h 15 m.

R. C.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

OUVRAGES REÇUS PENDANT LES SÉANCES D'OCTOBRE 1953.

(*suite et fin*).

Collection de l'Institut Pasteur. Les groupes sanguins chez les animaux, par RENÉ DUJARRIC DE LA RIVIÈRE et A. EYQUEM. Paris, Éditions Flammarion, 1953; 1 vol. 25 cm (présentée par M. J. Tréfouël).

Mémoires du Muséum national d'histoire naturelle. Nouvelle série. Série A. *Zoologie.* T. I. Fasc. 1. *Les poissons en herbier et le système ichthyologique de Michel Adanson,* par LÉON BERTIN. Série B. *Botanique.* T. I. Fasc. 1. *Classification des apocynacées* : XXV. *Echitoïdées et supplément aux pluméroïdées,* par M. PICHON. Série C. *Sciences de la terre.* T. I. Fasc. 1. *Histoire géologique du Bassin de Paris,* par RENÉ ABRARD. Paris, Éditions du Muséum, 1950; 3 vol. 27 cm.

Physique des nuages, par JEAN BRICARD, in Collection *Euclide.* Paris, Presses universitaires de France, 1953; 1 vol. 17,5 cm (présenté par M. Ch. Maurain).

Les inductances de fuites et les phénomènes de résonance, par JEAN LAGASSE. *Thèse.* Toulouse, Édouard Privat, 1953; 1 fasc. 27 cm.

Institut international de chimie Solvay. Neuvième conseil de chimie tenu à l'Université de Bruxelles du 6 au 14 avril 1953. *Les protéines. Rapports et discussions,* publiés par les Secrétaires du Conseil sous les auspices du Comité scientifique de l'Institut. Bruxelles, R. Stoops, 1953 ; 1 vol. 24,5 cm (présenté par M. P. Pascal).

Figures pharmaceutiques françaises. Notes historiques et Portraits 1803-1953. Paris, Masson, 1953; 1 vol. 28,5 cm.

Mémorial des sciences physiques. Fasc. LVI. *Conduction thermique dans les gaz raréfiés. Coefficient d'accommodation,* par MARCEL DEVIENNE. Paris, Gauthier-Villars, 1953; 1 fasc. 25 cm (présenté par M. G. Ribaud).

Comune di Ancona. Onoranze a Vito Volterra. Ancona, A. Nicci, 1953; 1 vol. 24,5 cm.

Bibliographie de J. J. Berzelius, publiée au nom de l'Académie royale des sciences de Suède, par ARNE HOLMBERG. Première partie : *Ouvrages imprimés*, deuxième supplément. Seconde partie : *Manuscrits*. Supplément. Stockholm, 1953; 2 fasc. 22,5 cm (en langue suédoise).

Problèmes de l'immunisation contre la fièvre aphteuse dans la pratique, par GOTTLIEB FLÜCKIGER. Extrait du *Schweizer Archiv für Tierheilkund*. Fasc. 9. Vol. 95, 1953. Zurich, Orell Füssli arts graphiques; 1 fasc. 24 cm.

Die Fortpflanzungsstörungen des Rindes und deren behebung, von W. Hoffmann. Vorwort und Anhang von GOTTLIEB FLÜCKIGER. Bern und Stuttgart, Medizinischer verlag Hans Huber, 1953; 1 vol. 23 cm.

Colloques internationaux du Centre National de la Recherche scientifique. XXXVI. *Les méthodes formelles en axiomatique à Paris*, décembre 1950. Paris, Centre national de recherche scientifique, 1953; 1 fasc. 24 cm.

Documentation mathématique. Textes publiés sous la direction de PAUL BELGODÈRE. Fasc. 25. *État des périodiques de mathématiques et de physique figurant à la Bibliothèque de la Sorbonne*. Deuxième partie. Liste dressée par Mme SIESTRUNCK. Édition provisoire. Paris, Secrétariat mathématique, 1953; 1 fasc. 28 cm.

A guide to teaching happy living through Conservation, by E. LAURENCE PALMER. Bruxelles, International Union for the protection of nature, 1953; 1 fac. 15,5 × 22,5 cm.

Communications au XIIIe Congrès international de chimie pure et appliquée, par M. DOUBININE, Y. I. GUÉRASSIMOV, G. S. JDANOV, Z. V. ZVONKOVA, K. T. POROCHINE, V. V. KORCHAK et E. D. KAVERZNIÉVA. Moscou, Éditions de l'Académie des sciences de l'U.R.S.S., 1953; 1 vol. 22 cm (en langues russe et française).

IVe Congrès des ingénieurs des pays arabes. Beyrouth 19-22 juillet 1950. *Géologie et hydraulique au Liban ou étude géologique préliminaire d'une retenue sur le Litani*, par LOUIS DUBERTRET; 1 fasc. 19,5 cm.

République libanaise. Ministère des travaux publics. *Cartes géologiques au* 50000e. *Notices explicatives*, par LOUIS DUBERTRET. Beyrouth, 1949 : *Feuille de Saïda*; 1950 : *Feuille de Rayak*; 1950 : *Feuille de Baalbek*; 1950 : *Feuille de Djezzine*; 1951 : *Feuille de Sir ed Danié*; 1951 : *Feuille de Beyrouth*; 6 fasc. 20 cm.

Id. Carte géologique au 50.000^e^. Beyrouth 1951 : *Feuille de Tripoli. Notice explicative*, par R. WETZEL et LOUIS DUBERTRET. *Feuille de Qartaba*, par LOUIS DUBERTRET, G. RENOUARD et R. WETZEL. *Feuille de Merdjayoun*, par LOUIS DUBERTRET et G. RENOUARD. Beyrouth, 1953 : *Feuille de Zahlé*, par LOUIS DUBERTRET et G. RENOUARD; 4 fasc. 20 cm.

La schistosité dans les séries discordantes, par PAUL FOURMARIER. Extrait du *LXXe Congrès de l'A.F.A.S.*, Tunis, mai 1951. Tunis, Nicolas Bascone et Sauveur Muscat; 1 fasc. 24,5 cm.

L'antarctide et l'évolution géologique de la surface du globe, par PAUL FOURMARIER. Extrait du *Bulletin de la Société royale belge de géographie*, 1951. Fasc. 1-4. Ixelles, Imprimerie R. Louis; 1 fasc. 21 cm.

Remarques au sujet de la distribution de la schistosité dans les Pyrénées, par PAUL FOURMARIER. Extrait du *Bulletin de la Société géologique de France*, 6e série, t. I, 1951; 1 fasc. 25 cm.

Essai sur le comportement et l'allure de la schistosité et des joints connexes dans la zone pennique des Alpes franco-italo-suisses et son environnement, par PAUL FOURMARIER, in *Archives des sciences* éditées par la Société de physique et d'histoire naturelle de Genève. Genève, Librairie de l'Université, 1952; 1 fasc. 23 cm.

Extraits des *Annales de la Société géologique de Belgique*. T. LXXV, p. B. 167-174, 1952 : *Trois coupes méridiennes dans la terminaison nord-orientale du synclinorium de Dinant*. T. LXXV, p. B. 181-194, 1952 : *Aperçu sur les déformations intimes des roches en terrains plissés*. T. LXXVI, p. B. 81-87, 1952 : *Microplissement et plis minuscules*. T. LXXVI, p. B. 275-301, 1593 : *Schistosité et grande tectonique*, par PAUL FOURMARIER. Liége, Imprimerie H. Vaillant-Carmanne; 4 fasc. 24 cm.

Rapport sur la XIXe Session du Congrès géologique international, par PAUL FOURMARIER. Extrait du *Bulletin de la classe des sciences de l'Académie royale de Belgique*, 5e série, T. XXXVIII, 1924. Bruxelles. Palais des Académies; 1 fasc. 25 cm.

Eaux potables et géologie, par FAUL FOURMARIER. Liége, 1952; 1 feuille 26,5 cm.

Obituary Notices. Reprinted from the *Quarterly Journal of the geological Society of London*. Vol. Cvii, 29 august 1952; 1 fasc. 21,5 cm.



ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU MERCREDI 9 DÉCEMBRE 1953.

PRÉSIDENCE DE M. AUGUSTE CHEVALIER.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS
DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

Notice nécrologique sur EMMANUEL LECLAINCHE (1861-1953),
par M. **GASTON RAMON**.

L'une des personnalités les plus éminentes de la Médecine vétérinaire française et mondiale vient de disparaître.

EMMANUEL LECLAINCHE n'est plus. Il s'est éteint le 26 novembre dernier, dans sa 93ᵉ année.

Il appartenait à l'Académie des Sciences depuis 1911 comme Correspondant d'abord puis, depuis 1917, comme Membre titulaire, succédant en cette qualité, dans la Section d'Économie rurale, à Jean-Baptiste Chauveau. Il en avait été le Président en 1937. Il en était le doyen d'âge.

Il appartenait, en outre et depuis longtemps, à l'Académie Vétérinaire, à l'Académie de Chirurgie, à l'Académie d'Agriculture, à l'Académie des Sciences coloniales et à de nombreuses autres Sociétés savantes françaises et étrangères.

Né le 29 août 1861, à Piney dans le département de l'Aube, Emmanuel Leclainche après de solides études primaires et secondaires est entré dans une École Vétérinaire non par vocation mais, comme il l'a dit lui-même, contraint et forcé, parce que les ressources de sa famille étant à peu près inexistantes, il lui fallait choisir une carrière dans laquelle il pourrait, pour s'y lancer, escompter la bienveillance et la sollicitude des Pouvoirs publics.

Il fut diplômé de l'École Vétérinaire d'Alfort en 1882.

Il exerça tout d'abord la médecine vétérinaire, durant trois années, dans son département d'origine. Cependant il était attiré par l'enseignement et avait un goût marqué pour la recherche documentaire et pour la recherche scientifique. Un concours s'étant présenté à Alfort pour un poste de répétiteur devenu vacant, il s'y prépare et, en 1886, quatre ans

après avoir quitté l'École, il y revient comme répétiteur de la chaire de Pathologie médicale et clinique.

Dans cette chaire où il ne dispose d'aucun moyen lui permettant de se livrer à l'expérimentation, il exerce son activité dans les deux domaines qui lui sont accessibles : celui de l'observation clinique et celui de la recherche documentaire. Il fait ainsi pendant cette période une ample moisson d'observations et de documents divers qu'il utilise pour des publications dans les journaux vétérinaires ou agricoles de l'époque et pour la rédaction de nombreux articles du Dictionnaire de médecine vétérinaire de Henri Bouley et Reynal. Il clôt la première phase de sa carrière en rédigeant un *Précis de Pathologie Vétérinaire* (1891). Dans ce traité s'affirment déjà ses qualités de rédacteur scientifique et d'écrivain.

On était, alors, en plein développement des découvertes microbiologiques et le Professeur Nocard avait créé, à Alfort, un foyer d'où rayonnaient les doctrines et les méthodes de Pasteur.

Le jeune répétiteur Leclainche devenu Chef des travaux s'était placé dès qu'il l'avait pu, sous l'égide de Nocard. C'est par lui qu'il fut introduit dans la Maison de Pasteur et qu'il fut présenté à Émile Roux, le plus éminent des pastoriens dont il devint plus tard le confident et l'ami : « Émile Roux — a écrit Leclainche — a été pour moi l'ancien et le grand maître. Je lui vouai une amitié qui ne disparut qu'avec lui et je ne puis évoquer sans trouble nos entretiens, lorsque chaque semaine, à partir de 1917, au retour de l'Académie des Sciences, il me confiait sa pensée, aimant à rappeler les souvenirs du passé, les enthousiasmes de la grande époque. »

Emmanuel Leclainche était l'un des derniers survivants de cette grande époque, de ceux qui avaient connu Pasteur. Il avait fréquenté l'Institut Pasteur dès sa fondation en 1888. Roux l'avait appelé plus tard au Conseil d'administration du grand établissement. Il en fut pendant longtemps, le Vice-Président.

Sous des auspices tels que ceux de Nocard et de Roux allait s'ouvrir la carrière scientifique proprement dite de Leclainche qui, nommé en 1891 Professeur des maladies infectieuses à l'École Vétérinaire de Toulouse, tourne ses efforts vers l'étude de ces maladies.

Grâce à sa connaissance des langues étrangères, Emmanuel Leclainche se tient au courant des travaux qui paraissent, de toutes parts, sur la microbiologie. De concert avec Nocard, il entreprend d'écrire un *Traité des Maladies microbiennes des animaux*. Cette tâche considérable fut remplie en quatre années à peine ce qui tient du prodige. En 1895, l'ouvrage de Nocard et Leclainche est publié. Il se distingue par la richesse et l'exactitude des documents et par la clarté de l'exposition. L'apparition de ce traité fut, d'après Émile Roux, un événement scientifique.

Cependant, pour tenir au courant les travailleurs de laboratoire, les techniciens sanitaires et les vétérinaires praticiens de l'évolution d'une science aussi active que la microbiologie et progressant aussi rapidement, Emmanuel Leclainche a voulu mettre à leur portée, dès qu'elles viennent au jour, les publications sur les maladies infectieuses des animaux et pour cela il fonde, en 1903, la *Revue générale de Médecine Vétérinaire* qui renferme non seulement l'analyse des travaux français et étrangers mais aussi des revues critiques et des mémoires originaux. Pendant plus de trente ans, cette Revue va instruire plusieurs générations de vétérinaires, des progrès de la science microbiologique, de l'hygiène et de la police sanitaire des animaux.

Parallèlement à cette œuvre documentaire si précieuse pour tous, Leclainche entreprend, dès son arrivée à Toulouse, des recherches personnelles.

Il se préoccupe tout d'abord d'améliorer la méthode pastorienne de vaccination contre le rouget du porc. On s'était aperçu que si l'on vaccine en milieu infecté au moyen du virus-vaccin de Pasteur, il n'est pas rare de voir succomber au rouget un certain nombre d'animaux dans les jours qui suivent l'opération. Après avoir étudié, en même temps que Lorentz en Allemagne, un sérum antirouget, Leclainche établit un procédé de sérovaccination du rouget du porc qui permettait d'éteindre la maladie dans les foyers où elle sévit, de réduire et même de supprimer les accidents de vaccination provoqués par le virus-vaccin pastorien.

Après le rouget du porc, c'est contre la gangrène gazeuse qu'il dirige ses recherches. Il immunise des animaux en leur injectant graduellement des sérosités septiques ou des cultures pures du vibrion septique de Pasteur, l'un des agents de la gangrène gazeuse. Il constate que le sérum ainsi obtenu, mélangé au vibrion, en détruit les propriétés nocives et que les animaux qui reçoivent du sérum, préventivement, résistent à l'action du microbe. Le sérum peut même guérir les cas de gangrène gazeuse à marche lente. Plus tard, à la veille même de la guerre 1914-1918 et pendant cette guerre, mettant à profit ses premiers travaux sur le sérum antivibrion septique, Leclainche avec la collaboration de Henri Vallée prépare un sérum polyvalent dirigé à la fois contre les microbes habituels de la suppuration : staphylocoques, streptocoques, etc., et contre certains germes de la gangrène gazeuse, notamment le vibrion septique et le *Perfringens*. Ce sérum a été largement employé dans la chirurgie de guerre non seulement dans le traitement local des plaies et des infections consécutives, mais aussi dans la thérapeutique générale des complications septiques des plaies très infectées.

Les recherches sur le vibrion septique devaient être également une préparation excellente à celles que Leclainche a poursuivies avec Vallée

sur le charbon symptomatique des ruminants dû au *Bacterium Chauvoei*, qui est très proche du vibrion septique. Après une longue série de recherches, Leclainche et Vallée mettent définitivement au point une méthode de vaccination basée sur le principe des vaccins anatoxiques et anavirulents.

Emmanuel Leclainche a, en outre, effectué divers travaux en particulier sur la morve, sur les tuberculoses animales, sur la fièvre aphteuse, etc.

Vingt années d'enseignement et de recherches documentaires et expérimentales, à l'École vétérinaire de Toulouse, lui avaient permis d'acquérir une conception nette de la police sanitaire de ces maladies et de l'organisation rationnelle des Services Vétérinaires avec une direction technique compétente, responsable de l'impulsion et de l'orientation à donner à la lutte contre les épizooties. C'est pour réaliser une telle conception et les réformes nécessaires qu'il avait réclamées à de nombreuses reprises, que la direction de ces Services au Ministère de l'Agriculture lui est offerte en 1911. Il ne peut se dérober, mais l'accession à ce nouveau poste le prive de son laboratoire de Toulouse. L'attribution qui lui est faite ultérieurement, en 1913, de la co-direction avec Vallée du Laboratoire de Recherches créé en 1900 à Alfort par Edmond Nocard et Émile Roux, va heureusement compenser cette perte et lui permettre de poursuivre ses travaux pendant un certain nombre d'années.

C'est sous sa direction administrative et technique au Ministère de l'Agriculture et grâce à ses interventions qui triomphèrent des difficultés rencontrées, grâce aussi au concours précieux de ceux qui étaient à ses côtés ou qui lui succédèrent, notamment les Inspecteurs Généraux Nicolas, Drouin, etc., qu'ont été conçues et réalisées, soit immédiatement, soit dans la suite, toute une série de réformes, de créations, de législations dont la très grande importance ne saurait échapper : Doctorat vétérinaire; Agrégation des Écoles Vétérinaires, assimilation, sur le plan financier, des cadres de l'enseignement vétérinaire aux cadres de l'enseignement supérieur universitaire; réorganisation des Services sanitaires vétérinaires; promulgation de lois et règlements sur la prophylaxie de la tuberculose bovine, sur l'inspection de la salubrité des viandes, etc., sans omettre la reconstruction de l'École vétérinaire de Toulouse qui devait recevoir une autre affectation au début de la IIe guerre mondiale et qui, au grand désespoir de notre confrère, n'est pas revenue à sa destination première.

Tout en assumant simultanément ces tâches qui eussent été écrasantes pour tout autre que lui, Emmanuel Leclainche prend l'initiative de la fondation, en 1924, de l'Office international des Épizooties, qu'il va diriger pendant un quart de siècle. Ses rapports annuels sur la situation sanitaire mondiale, ses études sur la prophylaxie des épizooties et l'édification d'une police sanitaire moderne basée sur la constitution d'effectifs sains, sont des modèles où fourmillent d'intéressantes idées et suggestions que

leur dispensateur offre à la méditation de tous les techniciens préoccupés de la lutte, sur le plan international, contre les maladies contagieuses qui déciment plus ou moins les cheptels de leur pays.

Et pour couronner une carrière déjà bien remplie, Emmanuel Leclainche va entreprendre de donner suite à un projet caressé depuis des années : celui d'écrire une *Histoire de la Médecine Vétérinaire* pour l'édification de laquelle, il avait accumulé de très nombreux documents. Ce magnifique et important ouvrage paraît en 1936. C'est la première fois, peut-on dire, qu'a été offerte aux milieux professionnels du monde entier, une histoire générale complète où sont retracées les péripéties de l'art vétérinaire, depuis ses très lointaines origines jusqu'à la création par Cl. Bourgelat, en 1763, de l'Enseignement vétérinaire et jusqu'aux temps présents.

Pour réaliser cette œuvre magistrale, à la fois d'analyse et de synthèse, Emmanuel Leclainche s'est comporté en véritable historien qui sait choisir parmi les matériaux entassés et interpréter avec toute la sérénité et l'indépendance d'esprit désirables, ceux qu'il a retenus.

Rédigé en une forme impeccable, cet ouvrage où s'affirment le beau talent d'écrivain de son auteur, la limpidité et le dynamisme de sa pensée, la hauteur de ses vues, le ton personnel et la vigueur de son style, est un monument impérissable élevé en l'honneur de la médecine vétérinaire de tous les pays. Il est vraiment le couronnement d'un édifice solidement bâti par un homme admirablement organisé, à l'esprit largement ouvert non seulement aux disciplines médicales qu'il a cultivées avec un rare bonheur, mais aussi aux disciplines littéraires, historiques et philosophiques.

Emmanuel Leclainche fut un enseigneur brillant aussi bien dans les leçons sur les maladies infectieuses qu'il professa pendant vingt années à Toulouse que dans les Conférences qu'il eut à donner, durant sa carrière, et dans ses interventions à quelque tribune que ce fût. Il captivait son auditoire par sa haute culture, par son esprit clair, par un raisonnement à la logique duquel il mêlait parfois le paradoxe. Dans les conversations particulières, il était d'un commerce attrayant, il faisait preuve d'une vaste érudition; il aimait à raconter des anecdotes sur les hommes qu'il avait fréquentés, sur les personnages qu'il avait côtoyés pendant sa longue vie, il ne négligeait pas, le cas échéant, l'ironie qu'il accompagnait de traits mordants.

Il avait le sens de l'autorité, que ce fût à l'École Vétérinaire de Toulouse où il avait la réputation d'un maître exigeant pour ses élèves, mais où à la vérité, il alliait la bienveillance à la sévérité, que ce fût au Ministère de l'Agriculture, à la direction des Services Vétérinaires où il a exercé pendant de nombreuses années, dans toute sa plénitude, avec toutes les responsabilités qu'elle comporte, l'autorité qui lui était dévolue ou qu'il

prenait : « Je plains, a-t-il écrit, les chefs qui ne sont pas des autoritaires et je plains plus encore leurs subordonnés. »

Tous ceux qui l'ont connu, tous ceux qui l'ont vu ici se souviendront toujours de sa silhouette trapue, puissante, de son abord aimable mais qu'il savait rendre, selon les circonstances, plus distant. Notre regretté confrère était très assidu aux séances de l'Académie; il n'en manquait pour ainsi dire pas une, même pendant les vacances. Il arrivait un peu avant 15 heures donnant ainsi l'exemple de la ponctualité.

Son caractère était à l'image de son physique. Tout dans ses manières, dans la façon dont il se comportait dans les discussions, indiquait une personnalité forte et rude faite pour l'action et pour le combat.

Emmanuel Leclainche a lutté durant toute sa vie.

Il a lutté âprement dès son enfance, dès sa jeunesse, pour se frayer sa voie, pour satisfaire ses aspirations, ses goûts.

Il a lutté, à l'âge mûr, dans ses fonctions de Chef des Services Vétérinaires, au Ministère de l'Agriculture, pour imposer ses vues même aux Ministres qui se succédaient alors que lui demeurait et dont finalement il se faisait des amis.

Il a lutté pour briser, le mot n'est pas trop fort, les obstacles qui se dressaient devant lui et pour confondre ses contradicteurs, ses adversaires, ayant vis-à-vis d'eux des réactions parfois vives.

Il a lutté contre l'adversité qui s'est abattue sur lui, après la perte d'une compagne admirable qui s'apprêtait à jouer auprès de lui, le rôle d'Antigone. Se représente-t-on la cruauté du sort qui l'a atteint, le plongeant peu à peu dans la nuit la plus complète, lui, le chercheur, l'intellectuel qui avait passé sa vie à observer, à lire, à écrire. Cependant il ne s'avouait pas vaincu et il s'efforçait de nourrir encore son esprit en venant ici chaque lundi et en écoutant, à son poste de radio, des Conférences de Science, de Philosophie, d'Histoire dont il aimait à entretenir ensuite ceux qui l'entouraient et à en discuter avec eux.

Seule la mort contre laquelle il a lutté pendant des semaines, tout en l'appelant à certains moments, au plus fort de ses souffrances, oui la mort seule pouvait abattre un tel homme, pouvait anéantir à tout jamais sa volonté et l'autorité qu'il avait acquise après tant de luttes, après tant de difficultés vaincues, après tant de succès remportés. Cependant ses œuvres restent, qu'il a édifiées grâce à ses dons innés, à sa vive intelligence, à son labeur opiniâtre; elles perpétueront la mémoire de celui qui fut un savant, un lettré, un remarquable administrateur, qui fut un grand serviteur de son pays, de la Science et de la Médecine Vétérinaire ainsi que de la collectivité humaine.

Au nom de l'Académie des Sciences, nous adressons nos condoléances

—

émues à la famille de notre très regretté Confrère et plus particulièrement à son fils, le Docteur Xavier Leclainche, Directeur général de l'Assistance publique.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Une bis-orthoquinone anthracénique : la diphényl-9.10 anthradiquinone-1.2.5.6. Observations sur les quinones polycycliques à carbonyles éloignés.* Note (*) de MM. **Charles Dufraisse, André Étienne** et **Jean Salmon.**

Trois modes de passage de l'anthradiol-2.6 à la bis-orthoquinone-1.2.5.6. Il ne paraît pas y avoir conjugaison entre les résonances des deux groupes de carbonyles au travers du squelette anthracénique. Il en est déduit des conclusions sur la stabilité des monoquinones anthracéniques inconnues de types ana(1-5) et amphi (2-6) et sur celles des quinones polynucléaires à grands écartements des carbonyles.

a. Toutes les diquinones décrites jusqu'ici en série anthracénique portent en méso deux de leurs quatre carbonyles. Ayant obtenu ([1]) ([2]) à partir de l'anthradiol-2.6, VI, l'hydroxy-6 diphényl-9.10 anthraquinone-1.2, IV, nous n'avons pas manqué d'essayer de créer sur ce corps une deuxième fonction quinonique ortho, symétrique de la première, en réitérant sur l'hydroxyle en 6 les opérations qui nous avaient permis de passer de l'hydroxyle en 2 à la première fonction orthoquinonique.

L'azoïque V ($C_{32}H_{20}O_3N_2$), F_{inst} 292-293°, résultant d'une copulation effectuée sur l'hydroxyquinone IV, est réduit (zinc et acide chlorydrique) en l'aminoanthradiol correspondant. Ce corps n'a pas été isolé, mais, oxydé tel quel par le chlorure ferrique, il a fourni la diquinone cherchée, la diphényl-9.10 anthradiquinone-1.2.5.6 ($C_{26}H_{14}O_4$), III, cristaux pourpres, F_{inst} 372-373°. La même diquinone s'obtient encore, à partir du bis(phénylazo)-1.5 dihydroxy-2.6 diphényl-9.10 anthracène ([2]), VII, selon la même méthode, par réduction en diaminoanthradiol VIII, puis réoxydation immédiate.

Contrairement à l'acétylamino-1 hydroxy-2 diphényl-9.10 anthracéne ([2]) qui donnait directement la monoquinone par oxydation, le bis(acétylamino)-1.5 dihydroxy-2.6 diphényl-9.10 anthracène IX, ([2]) est oxydé (anhydride chromique ou mieux tétracétate de plomb) en un dérivé iminé de la diquinone, la bis(acétylimine)-1-5 de la diphényl-9.10 anthradiquinone-1.2.5.6 ($C_{30}H_{20}O_4N_2$), X, F_{inst} 322-323°. Celle-ci, hydrolysée par l'acide acétique aqueux, donne la diquinone III, ainsi atteinte par un troisième procédé.

La double fonction quinone a été caractérisée par passage aux dérivés suivants : la bis-quinoxaline ($C_{38}H_{22}N_4$), XI, $F_{inst.}$ 406-407° qui est une bis-

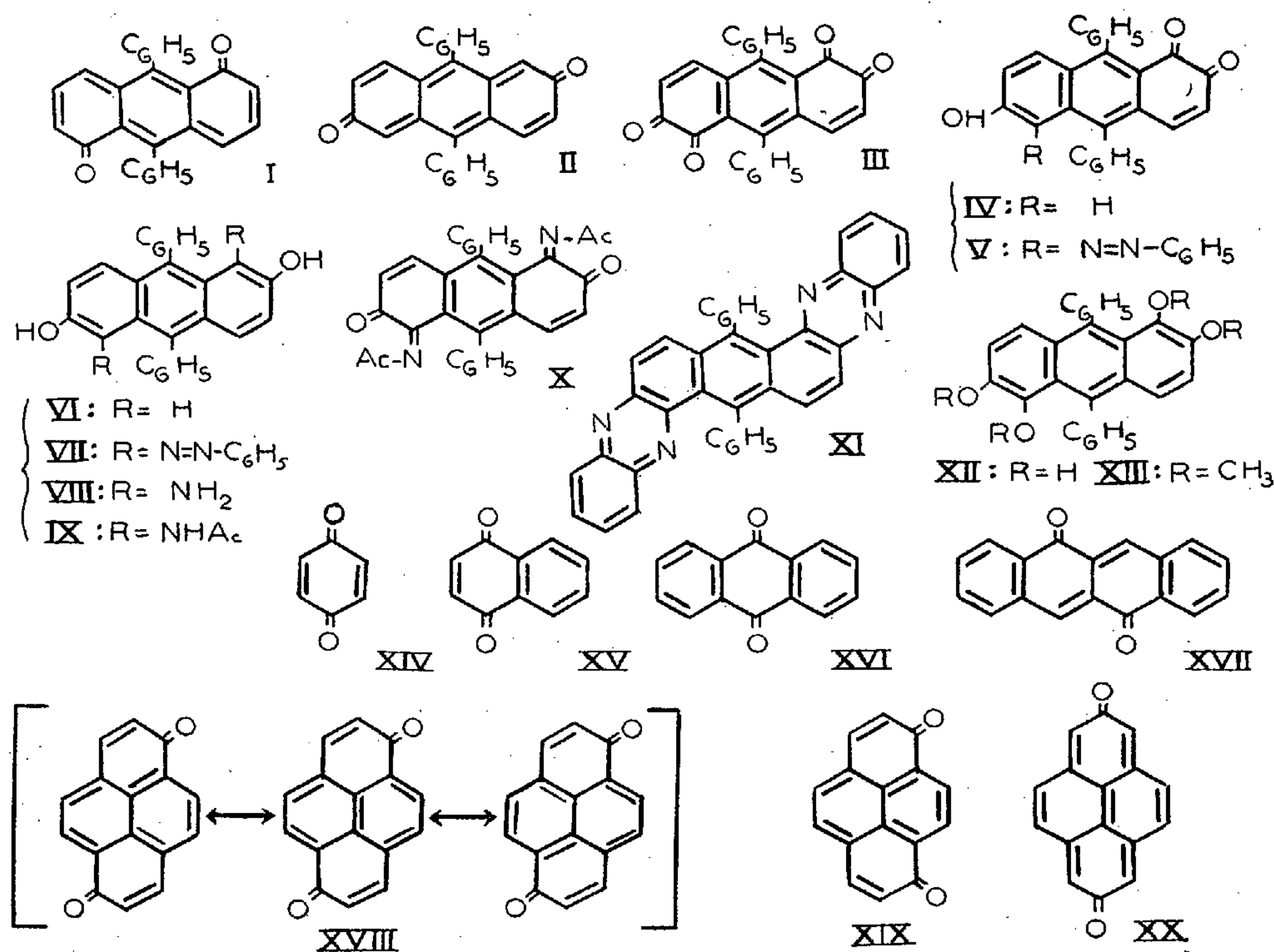
(*) Séance du 23 novembre 1953.

([1]) A. Étienne et J. Salmon, *Comptes rendus*, **235**, 1952, p. 70.

([2]) A. Étienne et J. Salmon, *Comptes rendus*, **235**, 1952, p. 244.

phénazine ; la bis-hydroquinone ou tétraphénol, XII, non isolée car très autoxydable, donnant des solutions jaunes à fluorescence verte en solvants organiques et violettes en alcalis aqueux ; et enfin, l'éther tétraméthylique, ($C_{30}H_{26}O_4$), XIII, de cette bis-hydroquinone, le tétraméthoxy-1.2.5.6 diphényl-9.10 anthracène, cristaux jaunes, $F_{\text{Inst.}}$ 252-253°.

b. Ayant en mains cette diquinone, il nous a semblé que nous pouvions nous en servir pour attaquer par voie détournée la question de l'obtention des monoquinones anthracéniques de types ana (1-5), I, et amphi (2-6), II, sur lesquelles ni nous-mêmes, ni d'autres, n'ont obtenu de lumières par la voie directe, si ce n'est l'échec des tentatives de préparation, indice de structures peu stables.



Notre anthradiquinone, en effet, si elle est réellement une bis-orthoquinone, peut aussi bien être considérée comme une bis-quinone de types simultanément ana (1-5), I, et amphi (2-6), II. A ce titre, une interaction par résonance aurait dû exister entre les deux groupes de carbonyles. Or, il n'en est rien, cependant, comme le laissaient déjà supposer les conditions de formation, la création de la deuxième fonction quinone n'étant nullement facilitée par la présence de la première. Mais les spectres ultraviolet et visible sont très catégoriques à cet égard car ils ne révèlent qu'un assez modeste effet bathochrome dû à l'introduction de la deuxième fonction quinone. En somme les deux paires de carbonyles sont à peu près indépendantes l'une de l'autre.

Cette constatation manifeste qu'une résonance entre carbonyles quinoniques ne s'établit pas au travers du système anthracénique et que, par suite, les quinones des types ana (1-5) et amphi (2-6) doivent, *a priori*, être peu stables. En fait, on ne connaît de quinones d'aucune de ces deux sortes en série anthracénique et les essais, non relatés ici, que nous avons faits nous-mêmes ont été vains pour en obtenir en série mésodiphénylée.

Déjà en série naphtalénique il est bien connu que les quinones binucléaires (ana, amphi et cata) sont moins faciles à obtenir que les mononucléaires (ortho et para), les quinones ana et cata étant même inconnues à ce jour. L'exemple de l'anthracène semble indiquer qu'un plus grand écartement des carbonyles diminue encore la résonance entre eux, donc la stabilité de la quinone polynucléaire comparée à celle de son hydroquinone, l'anthradiol correspondant.

On est alors étonné de trouver une grande stabilité chez d'autres quinones polynucléaires à larges écartements des carbonyles, comme dans les pyrènequinones XVIII et XIX, les pérylènequinones et, plus encore, les péropyrènequinones, et bien d'autres qu'il est superflu d'énumérer. Dans ces séries, c'est la quinone qui est la forme stable, au point d'être utilisée comme colorant parfois ultrasolide (violanthrones, etc.), tandis que l'hydroquinone est la forme fragile, exigeant des précautions spéciales pour sa préparation et sa conservation.

Nous expliquons ce passage d'un extrême à l'autre par des considérations de résonance analogues à celles que Branch et Calvin ([3]) ont appliquées à un problème connexe, qui est l'expression du potentiel d'oxydoréduction du système quinone-hydroquinone. Il suffit de noter que les quinones peu stables, de types ana, amphi, cata, ou leurs équivalents en séries polynucléaires, n'admettent qu'une seule formule électromère kekuléenne. Ces quinones-là sont, au premier chef, celles qui dérivent d'annellations simples, c'est-à-dire par mise en commun d'un seul côté, annellations que l'on pourrait appeler « monolatérales » : naphtalène, anthracène (I et II), phénanthrène, etc. Les quinones stables, au contraire, admettent plusieurs formules électromères, signe d'un effet de résonance accentué. Les unes, à structures polynucléaires condensées, doivent leur solidité à des annellations par mise en commun de deux ou trois côtés, annellations que l'on pourrait appeler « multilatérales », XVIII ou XIX par exemple, et qui permettent des réarrangements électroniques entre les deux carbonyles. D'autres, à annellations linéaires (ou monolatérales), doivent leur résistance à une résonance extérieure au système quinonique, une résonance par encadrement; ainsi la stabilité croît de la paraquinone XIV à son benzodérivé, la naphtalènequinone-α, XV, et surtout à son dibenzodérivé, l'anthraquinone, XVI. Encore plus caractéristique est la comparaison de la benzoquinone ortho, corps fort peu stable, avec la naphtalènequinone-β et

([3]) G. E. K. Branch et M. Calvin, *The Theory of Organic Chemistry*, Prentice Hall Inc. New-York, 1941, p. 305.

surtout avec la phénanthrènequinone. On arrive même à stabiliser le dispositif quinonique ana en l'encadrant par deux benzos, la naphtacènequinone-dia [4], XVII, quinone très stable, n'étant rien d'autre que la dibenzonaphtalènequinone-ana [5].

Cette relation décisive entre la stabilité des quinones et la multiplicité de leurs formules électromères ressort avec évidence du cas des pyrènequinones : les quinones 3-8, XVIII, et 3-10, XIX, qui admettent chacune trois formules électromères kekuléennes (XVIII, par exemple), sont stables et s'obtiennent avec une extrême facilité; au contraire la pyrènequinone symétrique 4-9, XX, n'admet qu'une seule formule et n'a pas encore pu être isolée. Un raisonnement analogue vaudrait pour les péropyrènequinones et d'autres : la confrontation avec les faits observés aboutirait au même résultat.

Ainsi la relocalisation rigide des doublets d'électrons π, qu'impliquent certaines structures quinoniques, détruit l'effet de stabilisation de la délocalisation aromatique propre aux hydroquinones et fait obstacle au passage de celles-ci aux quinones correspondantes, comme on le constate expérimentalement.

Il y a là, très probablement, autre chose qu'une simple coïncidence de formules.

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Sur les fonctions hypergéométriques.*
Note (*) de M. **Niels Erik Nørlund**.

Considérons l'équation différentielle hypergéométrique

$$(1)\qquad (\vartheta-\gamma_1)(\vartheta-\gamma_2)\ldots(\vartheta-\gamma_n)y - z(\vartheta+\alpha_1)(\vartheta+\alpha_2)\ldots(\vartheta+\alpha_n)y = 0,$$

où $\vartheta y = z(dy/dz)$. Posons $\beta = n - 1 - \sum_{s=1}^{n}(\alpha_s+\gamma_s)$ et supposons, pour abréger, que β ne soit pas un entier ou nul. L'équation (1) admet une solution de la forme $(1-z)^\beta\xi(z)$, où $\xi(z)$ est holomorphe au point $z=1$ et $\xi(1)=1$. Cette solution est déterminée de manière unique, et H. Mellin [1] a démontré qu'elle satisfait à l'équation intégrale

$$(2)\qquad \int_0^1 z^{x-1}(1-z)^\beta\xi(z)\,dz = \Gamma(\beta+1)\prod_{s=1}^{n}\frac{\Gamma(x+\gamma_s)}{\Gamma(x-\alpha_s+1)}$$

pourvu que $\Re(\beta) > -1$, et $\Re(x+\gamma_s) > 0$, $s = 1, 2, \ldots, n$. De même on

---

(4) Ch. Dufraisse et J. Houpillart, *Comptes rendus*, **206**, 1938, p. 756.
(5) E. Clar, *Aromatische Kohlenwasserstoffe*, Springer Verlag, 2e édit. 1952, p. 236.

(*) Séance du 30 novembre 1953.
(1) *Acta math.*, **9**, 1887, p. 147; *Acta soc. scient. fennicae*, **21**, 1896, p. 83.

aura

$$\int_{1}^{\infty} z^{x-1}(z-1)^{\beta}\xi(z)\,dz = \Gamma(\beta+1)\prod_{s=1}^{n}\frac{\Gamma(\alpha_s-x)}{\Gamma(1-\gamma_s-x)} \tag{3}$$

pourvu que $\mathfrak{R}(\beta) > -1$ et $\mathfrak{R}(x-\alpha_s) < 0$, $s=1, 2, \ldots, n$. Dans l'intégrale (2) $\arg z = \arg(1-z) = 0$, et dans l'intégrale (3), $\arg z = \arg(z-1) = 0$. En résolvant l'équation (2) par rapport à $\xi(z)$ à l'aide de l'intégrale de Fourier, on trouvera pour $0 < z < 1$,

$$(1-z)^{\beta}\xi(z) = \frac{\Gamma(\beta+1)}{2\pi i}\int_{\varkappa-i\infty}^{\varkappa+i\infty} z^{-x}\prod_{s=1}^{n}\frac{\Gamma(x+\gamma_s)}{\Gamma(x-\alpha_s+1)}\,dx \tag{4}$$

où $\varkappa$ doit être choisi de manière que $\mathfrak{R}(\varkappa+\gamma_s) > 0$, $s=1, 2, \ldots, n$. De l'équation (3) on déduit pour $z > 1$

$$(z-1)^{\beta}\xi(z) = \frac{\Gamma(\beta+1)}{2\pi i}\int_{\varkappa-i\infty}^{\varkappa+i\infty} z^{-x}\prod_{s=1}^{n}\frac{\Gamma(\alpha_s-x)}{\Gamma(1-\gamma_s-x)}\,dx, \tag{5}$$

où $\varkappa < \mathfrak{R}(\alpha_s)$, $s=1, 2, \ldots, n$. Ces deux expressions de la solution non holomorphe au point $z=1$ sont assez commodes, mais elles ont l'inconvénient d'être seulement valables dans les deux intervalles indiqués. Si $z > 1$ l'intégrale (4) est égale à zéro et, de même, l'intégrale (5) est nulle si $0 < z < 1$. Pour les valeurs non positives de z les deux intégrales divergent. Mais nous allons indiquer une autre expression qui subsiste dans un domaine plus étendu. Supposons pour un moment que $\mathfrak{R}(\beta) > -1$ et $\mathfrak{R}(\alpha_i+\gamma_j) > 0$, $i, j=1, 2, \ldots, n$. En combinant les équations (4) et (5) on trouvera pour $z > 0$ et $z \gtrless 1$

$$(z-1)^{\beta}\xi(z) = \frac{\Gamma(\beta+1)}{2\pi i}\int_{\varkappa-i\infty}^{\varkappa+i\infty} z^{-x}p(x)\prod_{s=1}^{n}\frac{\Gamma(\alpha_s-x)}{\Gamma(1-\gamma_s-x)}\,dx, \tag{6}$$

où $p(x)$ désigne la fonction périodique

$$p(x) = 1 + e^{\pm\pi i\beta}\prod_{s=1}^{n}\frac{\sin\pi(x+1-\alpha_s)}{\sin\pi(x+\gamma_s)}.$$

Traçons une coupure de zéro à *un* sur l'axe réel du plan des z. En prenant dans $p(x)$ le signe supérieur (inférieur), l'équation (6) est valable sur le bord supérieur (inférieur) de la coupure en exceptant le point $z=1$; [si $\mathfrak{R}(\beta) > 0$ l'équation est également vraie pour $z=1$]. Mais grâce à la fonction périodique $p(x)$ l'intégrale (6) converge et représente le prolongement analytique de la fonction au premier membre dans l'angle $0 \leq \arg z < 2\pi$, si l'on prend le signe supérieur dans $p(x)$, et dans l'angle $0 \geq \arg z > 2\pi$, si l'on prend le signe inférieur en exceptant les points $z=0$ et $z=1$. Dans l'intégrale (6) la fonction sous le signe admet pour pôles les points $\alpha_s+\nu$ et $-\gamma_s-\nu$ ($\nu=0, 1, 2, \ldots$) et

le chemin d'intégration a été choisi de manière à laisser les pôles $\alpha_s + \nu$ à droite et les pôles $-\gamma_s - \nu$ à gauche. En faisant varier les α_s et les γ_s l'équation (6) subsiste si l'on déforme le chemin rectiligne de manière que les points $\alpha_s + \nu$ restent à droite et les points $-\gamma_s - \nu$ à gauche du chemin.

La condition $\Re(\beta) > -1$ a été introduite pour assurer la convergence de l'intégrale (6) pour $z > 0$ et $z \gtrless 1$. Mais si l'on se borne à considérer l'angle $0 < \arg z < 2\pi$ ou l'angle $0 > \arg z > -2\pi$ on peut supprimer la condition $\Re(\beta) > -1$ parce qu'alors la fonction sous le signe a un ordre de décroissance exponentielle dans les deux directions.

En exprimant que l'intégrale (6) est égale à la somme des résidus aux pôles situés à droite (gauche) du chemin d'intégration on trouvera deux relations linéaires très simples entre la solution non-holomorphe au point $z = 1$ et les séries hypergéométriques qui satisfont à l'équation (1).

MAGNÉTISME. — *L'anisotropie superficielle des substances ferromagnétiques.* Note (*) de M. **Louis Néel**.

En première approximation, il paraît légitime de considérer l'énergie magnéto-cristalline et magnéto-élastique d'une substance ferromagnétique comme la somme d'une série de termes relatifs chacun à une *liaison*, c'est-à-dire aux actions qui s'exercent entre atomes pris deux à deux. Cette énergie élémentaire d'interaction $w(r, \varphi)$ doit être fonction de la distance r des deux atomes et de l'angle φ de la direction de l'aimantation spontanée J_S avec la ligne joignant les centres des deux atomes. Elle se développe en série sous la forme

$$w = g_1(r)\,P_2(\cos\varphi) + g_2(r)\,P_4(\cos\varphi) + \ldots,$$

où P_2, P_4, ... sont les polynomes de Legendre. Le coefficient de P_2 est la somme d'un terme dû au couplage dipolaire magnétique entre atomes de moment μ et d'autres termes provenant probablement du couplage spin-orbite et dont nous savons seulement qu'ils décroissent à grande distance beaucoup plus rapidement que $1/r^3$: en ce qui les concerne, il suffit donc de ne tenir compte que des interactions entre atomes proches voisins. Au voisinage de la distance r_0 de deux atomes proches voisins et en posant $r = r_0 + \delta r$, on peut écrire en se limitant aux termes du premier ordre en δr

$$N_a w = \left(\frac{-3N_a\mu^2}{r^3} + L + M\,\delta r\right)\left(\cos^2\varphi - \frac{1}{3}\right) + (Q + S\,\delta r)\left(\cos^4\varphi - \frac{30}{35}\cos^2\varphi + \frac{3}{35}\right),$$

où N_a est le nombre d'Avogadro et L, M, Q, S, quatre coefficients qui dépendent de r_0.

(*) Séance du 30 novembre 1953.

Ce sont les termes en $g_1(r)$ qui jouent le rôle prépondérant dans la magnétostriction. Cependant, comme Becker l'a montré depuis longtemps [1], les interactions magnétiques dipolaires ne rendent compte que d'une faible partie de la magnétostriction observée : nous pouvons donc négliger devant les autres le terme en μ^2 dans $g_1(r)$. Dans ces conditions, si nous écrivons l'expression de l'énergie élastique E_{el} en fonction du tenseur de déformation A_{ij} sous la forme

$$E_{el} = \frac{1}{2} C_1 (A_{11} + A_{22} + A_{33})^2 + C_2 (A_{11}^2 + A_{22}^2 + A_{33}^2) + 2C_3 (A_{12}^2 + A_{23}^2 + A_{31}^2),$$

nous pouvons en déduire les valeurs λ_{100} et λ_{111} de la magnétostriction longitudinale suivant les axes quaternaire et ternaire. Dans le système du cube à faces centrées, avec 12 voisins, le calcul donne, en désignant par V le volume atomique :

$$\lambda_{100} = -\frac{6L + Mr_0}{6VC_2} \quad \text{et} \quad \lambda_{111} = -\frac{2L + Mr_0}{3VC_3}.$$

Les formules sont analogues pour les autres systèmes cristallins et leur application montre qu'en général L est de l'ordre de 10^8 à 10^9 ergs : pour le nickel, on obtient $L = 0,8 . 10^8$ ergs.

La théorie de l'anisotropie magnétocristalline, à dimensions constantes ($\delta r = 0$), des substances cubiques montre que le terme en P_2 ne joue aucun rôle puisque la valeur moyenne de P_2, relative à tous les voisins d'un atome donné, est nulle : il faut faire intervenir les termes en P_4. En désignant par β_1, β_2, β_3, les cosinus directeurs de J_s par rapport aux axes quaternaires, on obtient alors comme densité d'énergie d'anisotropie :

$$D = K(\beta_1^2\beta_2^2 + \beta_2^2\beta_3^2 + \beta_3^2\beta_1^2).$$

Dans le système du cube à faces centrées, la constante d'anisotropie K est simplement égale à Q/V.

La situation est cependant complètement différente lorsqu'il s'agit d'atomes placés à la surface du cristal, car la valeur moyenne de P_2 relative aux atomes proches voisins n'est pas nulle en général. En ce qui concerne le terme dipolaire magnétique, nous retrouvons tout simplement ainsi le champ démagnétisant de forme, mais en ce qui concerne le terme en L, nous obtenons un terme nouveau d'*anisotropie superficielle* dont l'existence n'a pas été signalée jusqu'ici. Il s'agit d'une densité superficielle d'énergie D_s, liée à l'angle θ de l'aimantation spontanée avec la normale à la surface, s'exprimant sous la forme

$$D_s = K_s \cos^2\theta.$$

La valeur de K_s dépend de la nature du réseau cristallin et de l'orientation de la surface; c'est ainsi qne pour le système du cube à faces centrées on trouve

---

[1] R. BECKER, *Phys. Z.*, 33, 1932, p. 905; *Z. Physik*, 62, 1930, p. 253.

$K_s = -(L/Nr_0^2\sqrt{3})$ pour une face (111) et $K_s = -(L/2Nr_0^2)$ pour une face (100). Les valeurs de L estimées plus haut permettent d'attribuer à K_s des valeurs de l'ordre de 0,1 à 1 erg/cm².

Ce terme ne semble devoir jouer de rôle important que dans les cas où les cristaux élémentaires de la phase ferromagnétique sont extrêmement petits et constitués par un domaine élémentaire unique. Il donne une énergie d'anisotropie, dépendant de la forme et proportionnelle à la *surface* du grain, qui, suivant le signe de K_s, se retranche ou s'ajoute à l'énergie d'anisotropie du champ démagnétisant : cette dernière dépend aussi de la forme mais est proportionnelle au *volume* du grain. Pour un ellipsoïde de révolution allongé, de grand axe $2a$ et de diamètre équatorial $2b$, l'énergie W_s d'anisotropie de surface s'écrit

$$W_s = -\frac{16\pi abe^2 K_s}{15}\cos^2\theta',$$

en désignant par e l'excentricité supposée petite et θ' l'angle de J_s avec l'axe de révolution. L'anisotropie de surface est en valeur absolue égale à l'anisotropie de volume du champ démagnétisant pour

$$b = b_0 = \frac{2K_s}{\pi J_s^2}.$$

Pour un cylindre circulaire de rayon b, l'égalité a lieu pour la même valeur b_0 de b. De même, pour des feuillets magnétiques plans d'épaisseur d, séparés par des feuillets non magnétiques de même épaisseur, l'égalité des énergies se produit aussi pour $d = b_0$.

Avec $K_s = 1$ erg/cm² et $J_s = 1000$ *uém*, on trouve $b_0 = 60$ Å. C'est une valeur un peu supérieure à l'épaisseur des lamelles de précipité formées au cours du traitement thermique propre à donner aux alnicos le plus grand champ coercitif possible ([2]). Cette anisotropie superficielle est donc susceptible de jouer un rôle important aussi bien en ce qui concerne les propriétés magnétiques de ce type d'aimants que celles des aimants permanents à base de grains fins comprimés.

Il convient enfin de remarquer que la théorie développée plus haut s'étend aisément aux solutions solides à deux constituants A et B : il suffit d'introduire des énergies w_{aa}, w_{bb}, w_{ab} relatives aux actions entre couples AA, BB et AB. En particulier, dans une solution solide idéale ne présentant aucune corrélation entre la nature de deux atomes proches voisins, on trouve que la quantité L qui figure dans les formules précédentes doit être remplacée par $c_a^2 L_{aa} + 2c_a c_b L_{ab} + c_b^2 L_{bb}$, en désignant par c_a et c_b les concentrations atomiques des deux constituants.

Nous exposerons dans une publication ultérieure d'autres conséquences des idées exposées ici. Un Mémoire plus étendu paraîtra dans un autre recueil.

([2]) K. Kronenberg, Communication personnelle.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Structures gauches en série cyclohexanique*. Note (*) de
Mlle **Marie-Madeleine Claudon**, MM. **Raymond Cornubert**, **Hubert Lemoine** et **René Malzieu**.

Le 1.3-diméthylcyclohexane *cis* est bien l'isomère de moindres constantes en accord avec la représentation en chaise du cyclohexane; on ne peut donc plus utiliser la règle d'hydrogénation de Skita dans son ancienne rédaction.

Les seules méthodes sures de détermination des configurations spatiales en série cyclohexanique sont le dédoublement de certains isomères et le dénombrement des dérivés obtenus par transformation d'une fonction.

C'est ainsi que Mousseron et Granger ([1]) en 1938, ayant eu recours au pouvoir rotatoire, ont préparé les deux 1.3-diméthylcyclohexanes l'un actif l'autre inactif en partant de la 1.3-diméthylcyclohexanone active; or le dérivé actif, obligatoirement *trans*, a présenté les plus fortes constantes physiques (densité, indice de réfraction) en opposition avec la règle de von Auwers de cette époque. De plus en 1947 Beckett, Pitzer, Rossini et Spitzer ([2]) s'appuyant sur des considérations thermodynamiques, ont déclaré que les dénominations *cis* et *trans* devaient être inversées en ce qui concerne les 1.3-diméthylcyclohexanes, trouvant une vérification de leurs conclusions dans la publication de Mousseron et Granger.

En utilisant la deuxième méthode indiscutable énoncée ci-dessus, nous arrivons à une conception en complet accord avec les résultats précédents. En effet l'un de nous ([3]) a eu l'occasion de s'intéresser à la *cis*-3.5-diméthylcyclohexanone à laquelle cette configuration a été attribuée parce que cette substance engendre deux alcools stéréoisomères. Sous l'influence du platine, nous avons converti cette cétone en un 1.3-diméthylcyclohexane dont les constantes [É 120°,6 (corr.); d_4^{20} 0,7671; n_D^{20} 1,4244] sont très voisines de celles trouvées par d'autres auteurs pour le 1.3-diméthylcyclohexane de moindres constantes; les valeurs moyennes s'établissent aux nombres suivants pour les deux 1.3-diméthylcyclohexanes :

É 120°,3-124°,7; d_4^{20} 0,7663-0,7841; n_D^{20} 1,4230-1,4310.

Ainsi, en série disubstituée sur les positions 1 et 3, le carbure nécessairement *cis* présente bien les constantes les plus faibles, contrairement à ce qu'on note en série 1.2 ou 1.4.

On sait que la règle de von Auwers, basée sur le plus faible volume occupé

(*) Séance du 30 novembre 1953.

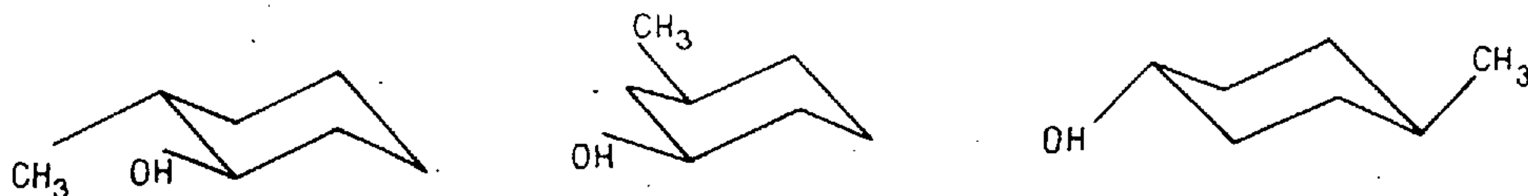
([1]) *Bull. Soc. Chim.*, (5), 5, 1938, p. 1618.

([2]) *J. Amer. Chem. Soc.*, 69, 1947, p. 977 et 2488; *Science* 105, 1947, p. 2738.

([3]) R. Cornubert, et P. Hartmann, *Bull. Soc. Chim.*, (5), 15, 1948, p. 867.

par un dérivé *cis* par comparaison avec son isomère *trans* en représentation plane, et qui conduit à de plus fortes constantes pour l'isomère *cis*, ne connaît plus de contradiction si l'on fait appel à la représentation en chaise du cyclohexane selon laquelle le dérivé *cis* en 1.3 sous la forme diéquatoriale occupe un volume plus grand que le dérivé *trans* 1(*e*) 3(*p*) (la forme dipolaire du dérivé *cis* présenterait le caractère inverse, mais l'extrapolation des résultats de Hassel fait envisager préférentiellement la forme diéquatoriale).

De la même façon que Pitzer et Rossini ([4]) en 1947, nous demandons que soient inversées les désignations *cis* et *trans* utilisées précédemment par nous quand il s'agit de dérivés fonctionnels tels que : 3-méthylcyclohexanols-1 ([5]), *cis*-3.5-diméthylcyclohexanols-1 ([6]), ceci d'après les nouveaux énoncés des règles d'orientation de Skita concernant la réduction des cyclanones. A l'ancien libellé, la réduction par le sodium et l'alcool absolu donne le dérivé *trans*, celle par le platine en milieu acide conduit au dérivé *cis* (ce que Vavon et ses élèves ont vérifié en série 1.2) il faut substituer le texte suivant : la réduction par le sodium et l'alcool absolu engendre essentiellement un dérivé diéquatorial (*trans*-1.2 et 1.4, *cis*-1.3) :



la réduction par le platine fournit principalement un dérivé équatorial-polaire (*cis*-1.2 et 1.4, *trans*-1.3).

D'ailleurs la structure gauche « en chaise » impose cette nouvelle rédaction sans quoi on arriverait à des oppositions d'orientation; avec le sodium et l'alcool absolu par exemple, et dans le cas de la 2.3-diméthylcyclohexanone-1, le groupe méthyle en 2 supposé placé équatorialement conduirait avec l'ancien libellé, à un OH en *trans*, donc en position équatoriale, tandis que le groupe méthyle en 3 supposé disposé équatorialement, orienterait l'OH en *trans*, donc en position polaire. Les deux influences individuelles interféreraient chez la cétone diméthylée ce qui ne se produit plus avec le nouveau texte suivant lequel les deux influences convergent vers la position équatoriale.

Il faudrait maintenant, chez un alcoylcyclohexanol équatorial-polaire, démontrer de façon rigoureuse quel est le groupe, alcoyle ou hydroxyle, qui occupe la position polaire.

Nous ajouterons que la transformation de la *cis*-3.5-diméthyl-cyclohexanone-1 en le *cis*-1.3-diméthylcyclohexane a été un peu facilitée en opérant

---

([4]) *Science, loc. cit.*
([5]) Mlle M.-M. Claudon, *Bull. Soc. Chim.*, (5), **17**, 1950, p. 627.
([6]) R. Cornubert et P. Hartmann, *Bull. Soc. Chim., loc. cit.*

dans le cyclohexane au lieu d'acide acétique, rendu chlorhydrique ou non, et qu'aucun des deux 3.5-*cis*-diméthylcyclohexanols-1 n'a pu être réduit en carbure, même en opérant dans le cyclohexane.

CYTOLOGIE VÉGÉTALE EXPÉRIMENTALE. — *La cryosynérèse cytonucléoplasmique et sa distinction de la plasmolyse, de la coagulation et de la solidification du protoplasma congelé*. Note de M. **Paul Becquerel**.

La cryosynérèse cytonucléoplasmique est un phénomène complexe mesurable de la colloïdologie de la cellule. Elle a été confondue souvent avec ceux de la plasmolyse, de la coagulation et de la solidification du protoplasma. Selon les cas, elle explique la congélation de la cellule en vie active ou latente, sa mort ou sa survie au dégel.

Comme on confond parfois la cryosynérèse cytonucléoplasmique avec la plasmolyse, la coagulation et la solidification du protoplasma aux basses températures, j'apporte de nouveaux détails sur ce phénomène capital qui a permis d'expliquer la mort ou la reviviscence des organismes congelés même au voisinage du zéro absolu à quelques millièmes près.

La synérèse est un phénomène bien connu en colloïdologie qui a été découvert par Graham en 1876. W. Heller en a donné une systématique en 1937 (1).

Selon les cas la synérèse est irréversible ou réversible; irréversible, lorsque les particules colloïdales synérésées remises en présence des molécules d'eau coagulent entre elles en grosses micelles, incapables de reconstituer l'ancien gel; réversible, lorsque les particules colloïdales synérésées reprenant leurs liaisons avec les molécules d'eau, reforment l'ancien gel. C'est un phénomène général du même ordre mais beaucoup plus complexe, que nous avons trouvé en 1937 (2) dans les cellules végétales au moment de leur congélation. Leur état colloïdal cytonucléoplasmique se partage en deux nouvelles phases, l'une où leurs particules organiques sous l'action du froid se séparent de leurs molécules d'eau de liaison pour se solidifier ou se vitrifier peut-être et l'autre dans laquelle, les molécules d'eau exsudées vont se cristalliser à part sous forme probable de noyaux cristallins invisibles. Au dégel, il y aura deux cas à considérer : la cryosynérèse cytonucléoplasmique sera irréversible ou réversible. Irréversible, si les particules cytonucléoplasmiques synérésées dégelées, au lieu de reprendre leurs liaisons avec les molécules d'eau liquide pour reconstituer l'état colloïdal initial, coagulent entre elles, alors c'est la mort; réversible, si les particules cytonucléoplasmiques synérésées dégelées reprennent leurs liaisons avec

(1) W. Heller, *Comptes rendus*, **204**, 1937, p. 770.

(2) P. Becquerel, *Comptes rendus*, **204**, 1937, p. 1267.

les molécules d'eau liquide pour reformer l'état colloïdal initial nécessaire, au métabolisme, alors c'est la reviviscence.

Nous avons mis en évidence la cryosynérèse en mesurant dans la même cellule son volume et celui de son cytonucléoplasma, avant, pendant, après l'action du froid avec un microscope muni d'un micromètre, soit à travers les parois du cryostat, soit en dehors, quelques secondes avant le dégel : la diminution de volume de la cellule et du noyau indiquent la grandeur de la cryosynérèse cellulaire. *C'est donc un phénomène facilement mesurable.*

Mais pourquoi les anciens physiologistes et nous-même d'ailleurs avant sa découverte, l'avions-nous confondu avec la plasmolyse ? C'est parce que nous n'avions pas fait de mesure dans la même cellule pendant l'expérience et nous avions cru que la pycnose nucléaire comme le décollement dans les coins du protoplasma, étaient des signes de commencement de plasmolyse. Une observation plus approfondie nous aurait montré notre erreur. Pour en avoir la certitude, il m'a fallu provoquer dans la cellule avant congélation, un début d'une véritable plasmolyse avec un liquide sucré ou de la glycérine, puis placer progressivement la préparation attachée au réservoir du thermomètre à pentane, à des degrés divers de froid. J'ai ainsi constaté avec étonnement qu'au lieu d'une accentuation de plasmolyse par le froid, il y avait eu un phénomène nouveau, une synérèse rétablissant le cytonucléoplasma diminué le long de la paroi cellulaire, puis au dégel, le cytonucléoplasma synérésé coagulait sur place comme une fixation; il y avait donc eu deux phénomènes distincts : pendant le gel, *la synérèse*; au dégel, *la coagulation* rendant la synérèse irréversible [3]. D'ailleurs, on peut séparer les deux phénomènes en empêchant la coagulation du protoplasma de se produire au dégel. C'est ce que nous avons obtenu dans une curieuse expérience [4] sur des Mousses en vie active, contenant de 60 à 80 % d'eau. Ces mousses appartenant à de nombreuses espèces, fixées au réservoir d'un thermomètre à pentane, refroidies lentement en les descendant progressivement pendant 15 mn dans le cryostat contenant de l'air liquide jusqu'à ce qu'elles atteignent — 190° C, avaient été laissées 1 h, 24 h, 7 jours, puis retirées aussi lentement. Si on prenait la précaution de les réchauffer, au-dessus d'une flamme pendant quelques secondes, toutes leurs cellules étaient reviviscentes, ce qui se constatait facilement par leur plasmolyse dans un liquide sucré ou une goutte de glycérine neutre. Quant à la solidification pendant le gel, c'est un autre phénomène différent de celui de la synérèse dont il est la résultante, car il aurait pu se produire sans qu'il y ait eu modification de volume

---

[3] *Comptes rendus*, **205**, 1938, p. 1587.
[4] *Comptes rendus*, **206**, 1939, p. 1746.

de la masse cytonucléoplasmique. Nous l'avions déjà constaté dès 1906 ([5]), dans nos expériences sur les graines sèches ou imbibées d'eau, trempées dans l'air liquide et qui, avant le dégel, étaient devenues dures, élastiques et cassantes, pulvérisables au marteau comme du verre. Étaient-elles vitrifiées ou non, comme dans les expériences de Tammann, nous ne l'avons pas résolu. C'est ce qu'a recherché depuis 1937 M. B. Luyet qui a pensé y voir un état vitreux de la matière vivante.

La cryosynérèse nucléoplasmique réversible des cellules en vie active, ne pouvant pas déshydrater complètement la cellule, nous nous sommes alors demandé, si en la combinant avec la déshydratation, le vide et la plus basse température, on ne pourrait pas suspendre la vie dans les organismes pendant une durée presque indéfinie. C'est ce que nous avons accompli depuis 1909, en profitant des progrès de la physique dans la réalisation des grands froids. J'ai soumis ainsi un grand nombre d'organismes desséchés, spores de Bactéries, de Moisissures, d'Algues, de Mousses, de Fougères, des grains de pollen, des graines décortiquées, des germinations déshydratées des tubercules de Renoncule et des Animalcules reviviscents, pendant des heures, des jours, des semaines à — 190°, — 250°, — 271° et récemment, comme je l'ai déjà annoncé ici ([6]) à — 272°,995, à quelques millièmes du zéro absolu. Ils ont tous survécu. *Leur cryosynérèse a été parfaitement réversible.* Tous ces êtres ont reconstitué l'état colloïdal initial de leur protoplasma qui avait été supprimé par le froid, le vide et la dessiccation. Leur solidification, ou si on l'admet, leur vitrification avec formation de cristallites, a été complète. En leur appliquant les lois de Van t'Hoff, revues par C. E. Guye et Paul Langevin, leur métabolisme physicochimique a été ralenti d'une manière telle que ces organismes pratiquement en vie suspendue, pourraient, tant que ces conditions exceptionnelles dureraient, conserver théoriquement leur pouvoir de germer à — 270° C pendant 71 000 milliards d'années, s'ils avaient déjà à la température ordinaire, un pouvoir germinatif normal d'un an.

Les Ouvrages suivants sont présentés :

par M. **Maurice Caullery** : *Analyse génétique de la monœcie et de la diœcie zygotiques et de leur différence dans* Ecballium elaterium, par Fernando Galán;

par M. **Armand de Gramont** : *Les instruments scientifiques aux* XVIIe *et* XVIIIe *siècles*, par Maurice Daumas.

([5]) *Comptes rendus*, **142**, 1906, p. 652

([6]) *Comptes rendus*, **231**, 1950, p. 261; **232**, 1951, p. 22.

RENOUVELLEMENT ANNUEL

DU BUREAU ET DES COMMISSIONS ADMINISTRATIVES.

M. **Louis Fage** est élu vice-président pour l'année 1954 par la majorité absolue des suffrages exprimés.

MM. **Émile Borel** et **Gabriel Bertrand** sont réélus Membres des Commissions administratives par la majorité absolue des suffrages exprimés.

DÉSIGNATIONS.

Le **Secrétaire d'État a la Présidence du Conseil, chargé des Relations avec les États associés**, demande à l'Académie de choisir l'un de ses Membres qui fera partie du Conseil d'administration de l'**Institut Océanographique de Nhatrang.**

M. **Louis Fage** est désigné.

L'Académie décide en outre de demander que l'un des postes de Membre adjoint du Conseil soit attribué à M. **Théodore Monod**, un deuxième poste de Membre adjoint devant être occupé par M. *Cauvet-Duhamel*, ingénieur en chef de la Météorologie nationale.

CORRESPONDANCE.

Le Président de la **Société Française des Électriciens** adresse à l'Académie le texte des vœux qui ont été émis par la **Commission pour l'étude de l'enseignement élémentaire de l'électricité**, constituée par cette Société. Ces vœux concernent le changement du système d'unités actuellement en usage dans les exposés pédagogiques.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale un Ouvrage dactylographié de M. Roger Hahn intitulé : *The National Institute of France, first class* (1795-1803) : *a study in change and continuity.*

HISTOIRE DES SCIENCES. — *Huygens devant le système du monde, entre Descartes et Newton.* Note de M. **René Dugas**, présentée par M. Louis de Broglie.

Les éléments nouveaux apportés par la récente publication du tome XXI des Œuvres complètes de Huygens permettent de fixer l'évolution de sa pensée, entre Descartes et Newton, à l'égard du système du monde.

Avant la publication des *Principia* de Newton, Huygens, doutant de l'ellipticité des orbites planétaires, continuait à utiliser les excentriques circulaires et hésitait corrélativement entre les lois $1/r$ et $1/\sqrt{r}$ pour la vitesse d'une planète à la distance r du Soleil. Il ne négligeait pas d'étudier les hypothèses de Boulliau et Seth Ward. En outre, il refusait d'admettre que le Soleil pût exercer, comme le voulait Képler, une action sur les planètes.

Huygens était acquis en principe au modèle cartésien, mais il accusait Descartes de n'avoir prolongé ses tourbillons jusqu'au voisinage des étoiles fixes que pour pouvoir donner du mouvement aux comètes, mouvement que pour sa part il expliquait par l'embrasement des comètes « comme aux fusées » en même temps que, d'accord en cela avec Képler, il attribuait aux comètes des trajectoires sensiblement rectilignes. Reprochant à Descartes de n'avoir pas tenu compte de la petitesse du système planétaire à l'égard de sa distance aux étoiles fixes, Huygens affirmait l'infinité actuelle du Cosmos et professait pour sa part l'existence de tourbillons à trois dimensions, laissant entre eux de grands espaces vides au repos (*Pensées mêlées*, 1686).

A l'annonce de la publication des *Principia*, Huygens déclare vouloir bien que Newton ne soit pas Cartésien, à condition qu'il ne fasse pas des suppositions comme celles de l'attraction.

Huygens était un des rares à pouvoir lire utilement les *Principia*. En fait, en dehors des problèmes qui l'avaient directement occupé (forme de la Terre et mouvement en milieu résistant), on le voit, dans ses manuscrits, reprendre et vérifier les calculs de Newton, en particulier le théorème fondamental sur la loi de force centrale correspondant à une trajectoire elliptique. Cette vérification le persuade de l'exactitude des lois de Képler (cet aveu est daté du 14 décembre 1688). Il admet aussi que Newton a réfuté les tourbillons, au sens précis où les entendait Descartes. Mais, restant hostile au concept d'attraction, il maintient la nécessité d'une explication mécaniste et la cherche dans la voie même où il s'était déjà engagé auparavant :

Tourbillons détruits par Newton. Tourbillons de mouvement sphérique à la place.
Rectifier l'idée des tourbillons.

Tourbillons nécessaires, la Terre s'enfuirait du Soleil; mais fort distants l'un de l'autre, et non pas, comme ceux de M. Descartes, se touchant.

Telle est la genèse du *Discours de la Cause de la pesanteur* (1690), texte trop connu pour qu'il soit besoin d'y insister. Convaincu dorénavant des lois quantitatives de Képler-Newton, Huygens était conscient, alors qu'il avait été le premier à établir les lois précises de la force centrifuge, d'avoir — du fait même de sa croyance dans la doctrine des tourbillons — manqué de l'audace nécessaire pour extrapoler la pesanteur jusqu'à la Lune, et aux distances du Soleil aux planètes. Le raccommodage, bien artificiel d'ailleurs, que nous offre le *Discours* demeure dans la ligne même de ses recherches antérieures et traduit une pensée restée fidèle aux explications mécanistes. Un autre souci, celui de sauver le milieu de propagation des ondes lumineuses, conduit Huygens à rejeter simultanément l'étendue-substance de Descartes et l'éther raréfié de Newton.

THÉORIE DES GROUPES. — *Sur les représentations induites des groupes de Lie*

Note de M. **François Bruhat**, présentée par M. Jacques Hadamard.

1. Soient G un groupe de Lie et Γ un sous-groupe fermé; dx et $d\xi$ désigneront les mesures invariantes à droite sur G et Γ; on posera $d(\xi_0\xi)=\rho(\xi_0)\,d\xi$ et l'on supposera pour simplifier l'exposition, G unimodulaire et ρ prolongée en une fonction indéfiniment différentiable et >0 sur G, vérifiant la relation $\rho(\xi x)=\rho(\xi)\rho(x)$. On a alors sur l'espace homogène G/Γ des classes Γx une mesure quasi invariante $d\dot{x}$ définie par la relation [1] :

$$\int f(x)\,\rho(x)\,dx=\int d\dot{x}\int f(\xi x)\,d\xi.$$

Soient α et β deux représentations continues de dimension 1 de Γ, avec $|\alpha(\xi)|=|\beta(\xi)|=1$. Posons $\lambda(\xi)=\rho(\xi)^{\frac{1}{2}}\alpha(\xi)$ et $\mu(\xi)=\rho(\xi)^{\frac{1}{2}}\beta(\xi)$. Désignons par $\mathcal{H}^\lambda$ l'espace de Hilbert formé des fonctions boréliennes $f(x)$ qui vérifient

$$f(\xi x)=\lambda(\xi)f(x),\qquad \int|f(x)|^2\rho(x)^{-1}\,d\dot{x}<+\infty.$$

La représentation unitaire U^α de G « induite » par la représentation α de Γ s'effectue dans $\mathcal{H}^\lambda$ et est donnée par les translations à droite $f(x)\to f(xa)$. De même la représentation U^β induite par β s'effectue dans $\mathcal{H}^\mu$ à l'aide des translations à droite.

2. Soit T un opérateur d'entrelacement de U^α et U^β, i. e. une application

(1) Pour tous les résultats et définitions de ce paragraphe, *voir* G. W. Mackey, *Ann. Math.*, 55, 1952, p. 101-139; *voir* p. 102-107.

linéaire continue de $\mathcal{H}^\lambda$ dans $\mathcal{H}^\mu$ commutant aux translations à droite. Pour deux fonctions f et g indéfiniment différentiables à support compact sur G posons

$$f_\lambda(x)=\int f(\xi x)\,\lambda(\xi)^{-1}\,d\xi; \qquad g_\mu(x)=\int g(\xi x)\,\mu(\xi)^{-1}\,d\xi,$$

les f_λ (resp. g_μ) sont partout denses dans $\mathcal{H}^\lambda$ (resp. $\mathcal{H}^\mu$) de sorte que T est déterminé par la forme sesquilinéaire $\langle \mathrm{T}f_\lambda, g_\mu\rangle$.

En vertu des propriétés de continuité de celle-ci et du « théorème des noyaux » de M. L. Schwartz ([2]), il existe sur $\mathrm{G}\times\mathrm{G}$ une distribution $d\mathrm{T}(x, y)$ unique telle que

$$\langle \mathrm{T}f_\lambda, g_\mu\rangle=\iint f(x)\overline{g(y)}\,d\mathrm{T}(x, y)$$

et il est trivial de vérifier que celle-ci satisfait à la relation

$$(1) \qquad d\mathrm{T}(\xi xs, \eta ys)=\overline{\lambda(\xi)}\,\mu(\eta)\,d\mathrm{T}(x, y).$$

Comme la distribution $d\mathrm{T}$ est invariante par $(x, y)\to(xs, ys)$, il existe sur G une distribution $d\tilde{\mathrm{T}}(x)$ telle que

$$\iint f(x, y)\,d\mathrm{T}(x, y)=\int dy\int f(xy, y)\,d\tilde{\mathrm{T}}(x).$$

et (1) se traduit alors par la relation

$$(\mathrm{A}) \qquad d\tilde{\mathrm{T}}(\xi x\eta^{-1})=\overline{\lambda(\xi)}\,\mu(\eta)\,d\tilde{\mathrm{T}}(x)$$

En conclusion, *la dimension de l'espace des opérateurs d'entrelacement est au plus égale à celle de l'ensemble des solutions de* (A), et même de l'ensemble des solutions de (A) qui vérifient des propriétés de continuité telles que l'on puisse en déduire une application continue de $\mathcal{H}^\lambda$ dans $\mathcal{H}^\mu$.

3. Supposons que Γ soit invariant [on a alors $\rho(x)=1$] et qu'il existe une section indéfiniment différentiable $\dot{x}\to k(\dot{x})$ de G fibré par Γ ([3]). $d\tilde{\mathrm{T}}(x)$ étant relativement invariante par les translations à droite par les éléments de Γ, il existe une distribution $d\mathrm{T}^0$ sur G/Γ telle que

$$\int f(x)\,d\tilde{\mathrm{T}}(x)=\int d\mathrm{T}^0(\dot{x})\int \beta(\xi)^{-1}f(k(\dot{x})\xi)\,d\xi$$

et (A) se traduit alors par la relation

$$(\mathrm{B}) \qquad d\mathrm{T}^0(\dot{x})=\overline{\alpha(\xi)}\,\beta(k(\dot{x})^{-1}\xi k(\dot{x}))\,d\mathrm{T}^0(\dot{x}) \qquad \text{pour tout } \xi\in\Gamma,$$

([2]) *Proceedings of the International Congress of Mathematicians*, Cambridge, 1952, p. 221-230.

([3]) En réalité, l'existence, toujours assurée, d'une section *locale* indéfiniment différentiable suffit, en utilisant une partition de l'unité sur G/Γ, pour démontrer nos résultats.

relation qui entraîne que le support de dT^0 est contenu dans l'image canonique de l'ensemble des points $x \in G$ tels que $\alpha(\xi) = \beta(x^{-1}\xi x)$ pour tout ξ : on déduit de ceci et des propriétés de continuité que doit posséder dT^0 que U^α *est irréductible si et seulement si* $\alpha(\xi)$ *et* $\alpha(x^{-1}\xi x)$ *sont des représentations non-équivalentes de* Γ *pour tout* x *de* G *non dans* Γ. U^α et U^β supposées irréductibles sont équivalentes si et seulement s'il existe un $x \in G$ tel que $\alpha(\xi)$ et $\beta(x^{-1}\xi x)$ soient équivalentes. Ce résultat généralise des théorèmes dus à G. W. Mackey dans le cas où Γ est abélien ([4]) ou G/Γ discret ([5]).

4. Les résultats précédents se généralisent facilement au cas où, au lieu de considérer deux représentations α et β de dimension *un* d'un *même* sous-groupe Γ, on considère des représentations de dimension finie de deux sous-groupes différents : ce cas général sera traité dans un article détaillé. En particulier, la condition nécessaire et suffisante d'irréductibilité de U^α donnée au paragraphe 3 est valable pour une représentation α unitaire irréductible de dimension finie quelconque d'un sous-groupe Γ invariant. D'autre part, on verra dans une publication ultérieure comment on peut déduire de (A) les résultats de Gelfand et Naimark sur l'irréductibilité de certaines représentations du groupe complexe unimodulaire, et comment on peut les étendre à d'autres groupes classiques (complexes ou réels).

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur l'itération de la transformée de Hilbert d'une distribution complexe.* Note (*) de M. **Jean Horváth**, présentée par M. Jacques Hadamard.

Considérons le plan complexe **C** que nous identifierons parfois avec $\mathbf{R}^2$. Un point de **C** sera désigné par $z = x + iy$ ou par $\zeta = \xi + i\eta$. Soit T une distribution au sens de L. Schwartz ([1]) sur $\mathbf{R}^2$, telle que $(1+|z|^2)^{-1}.T \in (\mathcal{D}'_{L^1})$. Nous appelons transformée de Hilbert de T le produit de composition

$$\mathfrak{H}T = \frac{1}{2\pi} T \star \text{v. p.} \frac{z}{|z|^3} = T \star H,$$

où $H = (1/2\pi)$ v. p. $(z/|z|^3)$. Si $T \in (\mathcal{D}'_{L^p})$ avec $1 < p < \infty$, alors $\mathfrak{H}T \in (\mathcal{D}'_{L^q})$ pour tout $q > p$ et on peut itérer l'opération $\mathfrak{H}$. Remarquons que des résultats plus fins de Zygmund et Calderon ([2]) on peut déduire que si $T \in (\mathcal{D}'_{L^p})$ $(1 < p < \infty)$, alors $\mathfrak{H}T \in (\mathcal{D}'_{L^p})$.

([4]) G. W. Mackey, *loc. cit.*, p. 130-132.

([5]) *Amer. J. Math.*, **73**, 1951, p. 588.

(*) Séance du 21 septembre 1953.

([1]) *Théorie des distributions*, Hermann, Paris, 1950-1951. J'utiliserai les notations et la terminologie de ce traité.

([2]) *Acta mathematica*, **88**, 1952, p. 85-139.

Nous allons indiquer brièvement la démonstration des formules suivantes :

$$\mathfrak{H}^k T = \frac{k}{2\pi} T \star \text{v. p.} \frac{z^k}{|z|^{k+2}} = T \star H_k, \tag{1}$$

où $H_k = (k/2\pi)$ v. p. $(z^k/|z|^{k+2})$ si $k = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \ldots$ et $H_0 = \delta$. En particulier les opérateurs $\mathfrak{H}^k$ forment un groupe avec

$$\mathfrak{H}^{-1} T = -\frac{1}{2\pi} T \star \text{v. p.} \frac{\bar{z}}{|z|^3} = T \star H_{-1}$$

et $\mathfrak{H}^k(\mathfrak{H}^l T) = \mathfrak{H}^{k+l} T$. Si T est une fonction $f \in L^2(\mathbf{R}^2)$, ces formules sont démontrées dans un travail de Mihlin (³). Le cas de $T = f \in L^2(\mathbf{R}^2)$ et $k = \pm 2$ a été considéré par Beurling (⁴).

La démonstration des formules (1) résulte de ce que $H_k \star H_l = H_{k+l}$. C'est une conséquence de

$$\mathcal{F}(H_k) = (-i)^k \frac{\zeta^k}{|\zeta|^k}. \tag{2}$$

En effet de (2) on déduit

$$\mathcal{F}(H_k \star H_l) = (-i)^k \frac{\zeta^k}{|\zeta|^k} (-i)^l \frac{\zeta^l}{|\zeta|^l} = (-i)^{k+l} \frac{\zeta^{k+l}}{|\zeta|^{k+l}} = \mathcal{F}(H_{k+l}).$$

Pour démontrer (2) on peut se restreindre au cas de k positif, car

$$\frac{\zeta^{-k}}{|\zeta|^{-k}} = \frac{\bar{\zeta}^k}{|\zeta|^k}.$$

Ensuite il faut distinguer entre le cas de k impair et de k pair. Si k est impair on a (⁵)

$$\mathcal{F}\left(\text{p. f.} \frac{1}{|\zeta|^{k+2}}\right) = \frac{(-1)^{\frac{k+1}{2}} 2^{k+1} \pi^{k+1}}{1^2 3^2 \ldots k^2} |\zeta|^k.$$

Or, vu que $\mathcal{F}(\zeta T) = (-2\pi i)^{-1} 2(\partial/\partial\bar{\zeta}) \mathcal{F}(T)$ et que

$$2^k \frac{\partial^k}{\partial \bar{\zeta}^k} |\zeta|^k = (-1)^{\frac{k-1}{2}} 1^2 3^2 \ldots (k-2)^2 k \frac{\zeta^k}{|\zeta|^k},$$

on obtient (2). Le cas de k pair est légèrement plus compliqué. En effet, on a dans ce cas (⁵)

$$\mathcal{F}\left(\text{p. f.} \frac{1}{|\zeta|^{k+2}}\right) = \frac{(-1)^{\frac{k}{2}} 2^{k+1} \pi^{k+1}}{2^2 . 4^2 \ldots k^2} |\zeta|^k \left\{\log \frac{1}{\pi|\zeta|} + A\right\},$$

(³) *Uspehi Matem. Nauk* (N. S.), **3**, 25, 1948, p. 29-112 et *Amer. Math. Soc. Translation*, **24**, 1950.

(⁴) *Voir* I. Edward Block, *Proceedings Amer. Math. Soc.*, **4**, 1953, p. 110-117.

(⁵) Schwartz, *loc. cit.*, II, p. 113-114.

où

$$\mathrm{A} = \frac{1}{2}\left(1 + \frac{1}{2} + \ldots + \frac{1}{\frac{k}{2}} - \mathcal{C}\right) + \frac{1}{2}\,\frac{\Gamma'\left(\frac{k+2}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{k+2}{2}\right)},$$

$\mathcal{C}$ étant la constante d'Euler. Or

$$2^k \frac{\partial^k}{\partial \bar{\zeta}^k} |\zeta|^k \left(\log \frac{1}{\pi |\zeta|} + \mathrm{A}\right) = (-1)^{\frac{k}{2}} 2^2.4^2\ldots(k-2)^2 k \frac{\zeta^k}{|\zeta|^k},$$

ce qui prouve bien (2).

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Sur la détermination des fonctions analytiques par des conditions imposées à leurs dérivées successives.* Note de M. **Jean Combes**, présentée par M. Paul Montel.

Contribution à l'étude du problème de la détermination d'une fonction analytique $f(z)$ par la donnée de la valeur de chacune des dérivées successives $f^{(n)}(z)$ en un point z_n.

Soit (z_n) une suite de points d'un domaine D. Dans quelle mesure une fonction $f(z)$ holomorphe dans D est-elle déterminée par la donnée de la suite $f^{(n)}(z_n)$? Les résultats suivants, dont la démonstration paraîtra ailleurs avec quelques précisions supplémentaires, fournissent une réponse partielle à cette question.

1. Cherchons les séries entières $f(z)$, non $\equiv 0$, à rayon de convergence > 1, dont les dérivées successives sont nulles à l'origine, sauf les dérivées d'ordre $\mathrm{D}_1 = d_1$, $\mathrm{D}_2 = d_1 + d_2$, ..., $\mathrm{D}_n = d_1 + d_2 + \ldots + d_n \ldots$ qui s'annulent respectivement en $z_1, z_2, \ldots, z_n \ldots$. On suppose les $|z_n| \leqq 1$. Les d_n sont des entiers $\geqq 1$, sauf d_1 qui peut être nul.

Si l'on écrit $f(z) = \Sigma a_n z^{\mathrm{D}_n}/\mathrm{D}_n!$, les a_n sont fournis par *un sytème homogène d'une infinité d'équations linéaires à une infinité d'inconnues.* L'étude de ce système montre que, s'il admet des solutions autres que la solution banale (ce qui sera établi au § 2 dans certains cas), la série de terme général $|a_n|/d_2!\ldots d_n!(\log 2)^n$ est *nécessairement divergente.* L'interprétation de cette propriété fournit des résultats tels que les suivants :

a. $f(z)$ ne peut être une fonction entière d'ordre < 1.

b. Soit $u_n = (d_2 \log d_2 + \ldots + d_n \log d_n)/\mathrm{D}_n \log \mathrm{D}_n$:

si $\underline{\lim}\, u_n = k$, $f(z)$ ne peut être une fonction entière d'ordre $< 1/(1-k)$;

si $\overline{\lim}\, u_n = 1$, $f(z)$ ne peut être une fonction entière d'ordre fini;

c. supposons $\lim u_n = 1$. Soit $v_n = (1 - u_n)\log \mathrm{D}_n$ et $\mathrm{A} = \overline{\lim}\, v_n$; $f(z)$ a un rayon de convergence $\mathrm{R} \leqq e^{\mathrm{A}}$.

Exemple. — Si $d_n/d_{n-1} \geqq \lambda > 1$:

$$R \leqq \exp \frac{\lambda \log \lambda - (\lambda - 1) \log(\lambda - 1)}{(\lambda - 1)}.$$

Dans ce cas le domaine d'existence de la fonction définie par la série lacunaire $f(z)$ coïncide avec le cercle de convergence de la série.

De même, si $d_n/d_{n-1} \to \infty$, $R \leqq 1$. Si donc il y a des z_n de module 1, il n'existe *aucune fonction* holomorphe à l'origine et aux points z_n et dont les dérivées successives satisfont aux conditions imposées (à part $f(z) = 0$).

Les résultats précédents peuvent s'interpréter autrement. On a par exemple les énoncés suivants, relatifs à des fonctions non réduites à des polynomes :

a'. soit $f(z)$ une fonction entière d'ordre < 1. Δ étant un domaine borné quelconque, il existe une infinité de dérivées successives de f qui ne s'annulent pas dans Δ (¹);

b'. soit $f(z) = \Sigma A_n z^{D_n}$ une fonction entière d'ordre $< 1/(1 - k)$, avec $k = \underline{\lim}\, u_n$; Δ étant un domaine borné quelconque, il existe une infinité de dérivées successives de f qui ne s'annulent pas dans Δ;

c'. soit $f(z) = \Sigma A_n z^{D_n}$ une série lacunaire telle que $d_n/d_{n-1} \to \infty$; soit R son rayon de convergence. Dans tout cercle $|z| \leqq r < R$, il existe une infinité de dérivées successives de f qui ne s'annulent pas.

2. Cherchons s'il existe des séries entières $f(z) = \Sigma a_n z^{D_n}/D_n!$, non $\equiv 0$, à rayon de convergence > 1, dont les dérivées d'ordre D_n s'annulent au point 1.

L'application du *principe des réduites* au système qui donne les a_n permet de construire une solution $f(z)$ [donc une infinité $\lambda f(z)$], *au moins dans le cas suivant* :

les $(d_n + d_{n+1})!/d_n!\, d_{n+1}!$ sont $\geqq 4$ (ce qui a lieu en particulier si les $d_n \geqq 2$) et la série $\Sigma\, (2^n\, d_2! \ldots d_n!\, z^{D_n}/D_n!)$ a un rayon de convergence > 1.

Il resterait à trouver *toutes* les solutions et à voir de combien de constantes arbitraires elles dépendent. C'est facile dans des cas particuliers.

Exemples. — $d_1 = 0$, $d_2 = d_3 = \ldots = 2$. — Les fonctions cherchées sont les fonctions $\sum_0^\infty \lambda_n \cos \pi(n + 1/2) z$.

$d_1 = 0$, $d_2 = d_3 = \ldots = p > 2$. — On trouve des solutions dépendant d'une infinité de constantes arbitraires, exprimées par des séries de cosinus d'ordre p.

3. Cherchons s'il existe des séries entières à rayon de convergence > 1, prenant ainsi que leurs dérivées des valeurs données α_n au point 0, sauf les dérivées d'ordre D_n qui prennent des valeurs données β_n au point 1.

(¹) Ce résultat, qui peut s'établir directement, est valable pour toute fonction entière $\Sigma \alpha_n z^n/n!$ telle que $\sqrt[n]{|\alpha_n|} \to 0$.

Le problème se ramène à la détermination d'une série du type envisagé au paragraphe 2, et dont les dérivées d'ordre D_n prennent au point 1 des valeurs connues b_n.

Avec, pour la suite d_n, les hypothèses du paragraphe 2, une condition *suffisante* pour l'existence de solutions est que la série $\Sigma|b_n|/d_2!\ldots d_n!$ converge.

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Sur l'itération des transformations analytiques dans le bicercle-unité*. Note de M. **Michel Hervé**, présentée par M. René Garnier.

Cette Note complète les résultats d'un travail antérieur (1), sur l'itération d'une transformation analytique t dans un domaine borné D à deux dimensions complexes, dans le cas particulier où D est le bicercle $|x|<1$, $|y|<1$.

1. Soit la transformation analytique

$$(t) \qquad x_1=f(x, y), \qquad y_1=g(x, y),$$

f et g étant holomorphes pour $|x|<1$, $|y|<1$, avec $|f(x,y)|<1$, $|g(x,y)|<1$, et soit τ toute transformation limite (uniforme sur tout compact) d'une suite partielle extraite de la suite des itérées $t_1=t$, $t_2=t\circ t$, $t_3=t\circ t_2$, ... Si *une* τ change *un* point du bicercle $|x|<1$, $|y|<1$ en un point intérieur au bicercle, cette τ change *tout* point du bicercle en un point intérieur au bicercle, et en outre (1) il en est de même de *toute* τ relative à la même t; de plus [résultat qui ne figure pas dans (1) et qui ne vaudrait pas pour tout domaine D] t a au moins un point fixe intérieur au bicercle.

2. Supposons t dépourvue de point fixe intérieur au bicercle : toute τ présente alors l'une des deux formes

$$(1) \qquad x_1=e^{i\alpha}, \qquad y_1=\psi(x, y);$$
$$(2) \qquad x_1=\varphi(x, y), \qquad y_1=e^{i\beta},$$

où α, β sont des constantes réelles, $|\varphi(x,y)|\leq 1$, $|\psi(x,y)|\leq 1$. On sait (2) que, si l'on itère dans le cercle-unité $|z|<1$ une transformation analytique $z_1=f(z)$ dépourvue de point fixe intérieur au cercle, la suite des itérées converge vers un point de la circonférence; ici, la suite des itérées ne converge pas en général, mais, étant donné t, il existe, soit *un nombre* $e^{i\alpha}$ tel que *toutes* les τ soient de la forme (1), soit *un nombre* $e^{i\beta}$ tel que *toutes* les τ soient de la forme (2).

3. Pour le montrer, on peut associer à t deux transformations analytiques

(1) M. Hervé, *Ann. Éc. Norm. Sup.*, 68, 1951, p. 125, chap. 4.

(2) A. Denjoy, *Comptes rendus*, 182, 1926, p. 255; G. Valiron, *Bull. Sc. math.*, 2e série, 55, 1931, p. 105.

dans le cercle-unité : $t^1(y)$, portant sur la variable x, définie par $x_1 = f(x, y)$, et $t^2(x)$, portant sur la variable y, définie par $y_1 = g(x, y)$; au sujet de $t^1(y)$, trois éventualités, et trois seulement, peuvent se présenter :

$$(X_1) \qquad f(x, y) \equiv x.$$

(X_2) Il existe une fonction $\xi(y)$, holomorphe pour $|y| < 1$, avec $|\xi(y)| < 1$, telle que les relations $f(x, y) = x$ et $x = \xi(y)$ soient équivalentes.

(X_3) Il existe un nombre $e^{i\alpha}$ tel que, pour chaque y, la suite des itérées de $t^1(y)$ converge vers $e^{i\alpha}$.

De même pour $t^2(x)$,

$$(Y_1) \qquad g(x, y) \equiv y.$$

(Y_2) Il existe une fonction $\eta(x)$, holomorphe pour $|x| < 1$, avec $|\eta(x)| < 1$, telle que les relations $g(x, y) = y$ et $y = \eta(x)$ soient équivalentes.

(Y_3) Il existe un nombre $e^{i\beta}$ tel que, pour chaque x, la suite des itérées de $t^2(x)$ converge vers $e^{i\beta}$.

L'hypothèse que t n'a pas de point fixe intérieur au bicercle exclut les cas X_1Y_1, X_1Y_2, X_2Y_1; dans les cas X_1Y_3 et X_3Y_1, la suite des itérées de t converge évidemment.

4. Dans le cas X_3Y_2, les transformations τ sont toutes de la forme (1), avec le nombre $e^{i\alpha}$ défini par l'énoncé de (X_3), mais avec diverses fonctions ψ. Il paraît difficile de caractériser l'ensemble de ces fonctions ψ, ou même l'ensemble E des points $\psi(0, 0)$, c'est-à-dire l'ensemble d'accumulation des images de l'origine par les itérées de t; mais les exemples obtenus permettent d'affirmer que, pour une même t, E peut avoir des points sur la circonférence $|y| = 1$ et d'autres dans le cercle $|y| < 1$.

Dans le cas X_3Y_3, ou bien toutes les τ sont de la forme (1), avec le nombre $e^{i\alpha}$ défini par l'énoncé de (X_3), mais avec diverses fonctions ψ, ou bien toutes les τ sont de la forme (2), avec le nombre $e^{i\beta}$ défini par l'énoncé de (Y_3), mais avec diverses fonctions φ. Dans la première éventualité, on a, entre deux fonctions ψ, soient ψ_1 et ψ_2, la relation

$$\frac{1}{1 - e^{-i\beta}\psi_2} - \frac{1}{1 - e^{-i\beta}\psi_1} = \text{const. imaginaire pure},$$

à moins que ψ_1 ou ψ_2 ne soit la constante $e^{i\beta}$; l'ensemble E des points $\psi(0, 0)$ est une circonférence γ tangente en $e^{i\beta}$ à la circonférence $|y| = 1$, ou un arc de γ n'admettant pas $e^{i\beta}$ comme point intérieur; un exemple montre que E est ainsi caractérisé.

Enfin, dans le cas X_2Y_2, la suite des itérées de t converge vers une transformation de la forme $x_1 = e^{i\alpha}$, $y_1 = e^{i\beta}$; $e^{i\alpha}$ est la limite des itérées de la transformation $x_1 = \xi[\eta(x)]$, $e^{i\beta}$ est la limite des itérées de la transformation $y_1 = \eta[\xi(y)]$, ces deux transformations étant dépourvues de point fixe intérieur au cercle-unité, du fait que t n'a pas de point fixe intérieur au bicercle.

TOPOLOGIE. — *Extension d'un théorème de G. de Rham et expression de l'invariant de Hopf par une intégrale.* Note (*) de M. **Michel Kervaire**, présentée par M. Jacques Hadamard.

Le théorème de G. de Rham sur la correspondance entre le produit extérieur des formes différentielles exactes et le produit *cup* des cocycles correspondants s'étend à certaines formes non exactes. La formule de J. H. C. Whitehead ([1]) pour l'invariant de Hopf d'une application de S_3 sur S_2 peut être démontrée sans faire usage de la fibration et être généralisée à tous les cas où l'invariant de Hopf est défini.

1. Soient X_n une variété de classe C^2; A^p, B^q deux formes différentielles (à coefficients C^1) sur X_n ([2]). Soient a^p et b^q les cochaînes singulières correspondantes : on a

$$a^p(c_p)=\int_{c_p} A^p, \qquad b^q(c_q)=\int_{c_q} B^q$$

quelles que soient les chaînes différentiables, finies c_p et c_q dans X_n. (Par simplexe différentiable dans X_n nous entendons image dans X_n par une application de classe C^2 du « simplexe standard »; par chaîne différentiable une combinaison linéaire à coefficients réels de simplexes différentiables.)

Théorème. — *La condition nécessaire et suffisante pour que*

$$\int_{c_r} A^p.B^q = a^p \cup b^q(c_r) \qquad (r=p+q) \tag{1}$$

est que $a^p \cup b^q(c_r) = a^p \cup b^q(\mathrm{U}c_r)$, *quelle que soit la subdivision* $\mathrm{U}c_r$ *de la chaîne finie différentiable* c_r *dans* X_n.

(« $\cup$ », produit cup des cochaînes singulières; $A^p.B^q$, produit extérieur des formes différentielles A^p et B^q).

Remarque. — On a donc (1) si $a^p \cup b^q$ est un cocycle et c_r un cycle, donc aussi le théorème de G. de Rham (cas où A^p et B^q sont des formes exactes et c_r un cycle).

Démonstration. — La nécessité de la condition est évidente. On démontrera qu'elle est suffisante sur le cas où A^p et B^q sont deux formes différentielles définies dans le voisinage du *simplexe standard* $s_r (r=p+q)$, a^p et b^q les cochaînes correspondantes (définies sur les p-resp. q-chaînes de subdivisions simpliciales de s_r). On a alors a démontrer que

$$\lim_{k\to\infty} a^p \cup b^q(\mathrm{U}^k s_r) = \int_{s_r} A^p.B^q$$

pour un choix convenable d'une suite de subdivisions simpliciales $\mathrm{U}^k s_r$ de s_r.

(*) Séance du 30 novembre 1953.

([1]) *Proc. Nat. Acad. Sc.*, **33**, 1947, p. 117-123.

([2]) Les indices indiquent la dimension pour les chaînes et cochaînes, le degré pour les formes différentielles.

Nous considérons le produit cartésien $P = U^k s_r \times U^k \bar{s}_r$ de $U^k s_r$ par une copie $U^k \bar{s}_r$ de lui-même. F(P) désigne une décomposition simpliciale de ce produit. Le produit cross $a^p \times b^q$ des deux cochaînes a^p et b^q sera par définition une cochaîne dans F(P) donnée par

$$a^p \times b^q(c_m) = \int_{c_m} A^p \times B^q \qquad (m = p + q),$$

[$A^p \times B^q$, produit extérieur de A^p par la copie de B^q définie dans $U^k \bar{s}_r$; c_m, chaîne simpliciale de $F(U^k s_r \times U^k \bar{s}_r)$]. Cette définition du produit cross coïncide avec la définition usuelle ([3]) pour les chaînes de la forme $c_m = F(c_i \times \bar{c}_j)$ $(m = i + j)$ $(c_i, \bar{c}_j$, chaînes dans $U^k s_r$ et $U^k \bar{s}_r$ respectivement). Donc [avec les notations de ([3])] :

$$\int_{s_r} A^p . B^q = a^p \times b^q(DU^k s_r) \qquad \text{et} \qquad a^p \cup b^q(U^k s_r) = a^p \times b^q(FQU^k s_r).$$

Étant donnée la relation de chaîne-homotopie entre D et FQ, il suffit de démontrer que pour un choix convenable de la suite $U^k s_r$ et des opérateurs Y_m [*cf.* ([3])], les deux intégrales

$$\int_{Y_r U^k s_r} d(A^p \times B^q) \qquad \text{et} \qquad \int_{Y_{r-1} \partial U^k s_r} A^p \times B^q$$

tendent vers zéro lorsque $k \to \infty$. Pour cela on démontre que les deux volumes $\mathrm{Vol}_{r+1}(Y_r U^k s_r)$ et $\mathrm{Vol}_r(Y_{r-1} \partial U^k s_r)$ tendent vers zéro.

Il suffit de choisir la chaîne Yt (t, simplexe de $U^k s_r$) telle que la somme des valeurs absolues de ses coefficients soit bornée.

Pour construire la suite $U^k s_r$ on utilisera tout d'abord une suite de subdivisions cellulaires de s_r telles que le produit du nombre des r-cellules d'une subdivision par la $r^{\text{ième}}$ puissance du maximum de leurs diamètres reste borné; ceci assure la convergence vers zéro de la première intégrale. Pour la deuxième, on utilise une propriété analogue des cellules de dimension $(r - 1)$ situées sur le bord ∂s_r de s_r. La subdivision $U^k s_r$ est subdivision barycentrique de la $k^{\text{ième}}$ subdivision cellulaire considérée.

2. *Application.* — Soit f une application de classe C^2 de la sphère à $(2n - 1)$ dimensions S_{2n-1} sur la sphère S_n; soit A^n une forme différentielle sur S_n, telle que $\int_{S_n} A^n = 1$; a_n le cocycle correspondant. L'image $f^* a^n$ de a^n par l'homomorphisme dual f^* correspond à la forme différentielle $f^* A^n$ (définie par le changement de variables). Il existe une forme différentielle B^{n-1} dans S_{2n-1}, telle que

$$dB^{n-1} = f^* A^n \qquad (d = \text{différentiation extérieure});$$

([3]) E. R. Brändli und B. Eckmann, *Comm. Math. Helv.*, 24, 1950, p. 68-72.

soit b^{n-1} la cochaîne correspondante. On sait que $\gamma(f) = b^{n-1} \cup f^* a^n(S_{2n-1})$ où $\gamma(f)$ est l'invariant de Hopf de l'application f. [*cf.* par exemple Steenrod ([4]), le cup produit est un « produit fonctionnel » de Steenrod]. Comme le produit cup considéré ne dépend pas de la subdivision choisie pour S_{2n-1}, il s'ensuit

$$\gamma(f) = \int_{S_{2n-1}} B^{n-1} f^* A^n.$$

Cette formule se réduit à la formule de J. H. C. Whitehead ([1]) pour $n = 2$.

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Premiers éléments de l'arithmétique des substitutions aléatoires.* Note de M. **Paul Lévy**, présentée par M. Émile Borel.

1. Désignons par $s_\nu = \nu(0, 1, \ldots, N-1)$ les $N = n!$ substitutions certaines (sub. c.) formées avec n objets A_h (h entier défini mod n; s_0 désignera la sub. unité). Une substitution aléatoire (sub. al.) S est définie par les N probabilités

$$p_\nu = \Pr\{S = s_\nu\} \qquad (p_\nu \geq 0,\ \Sigma p_\nu = 1)$$

Soit $\alpha_{h,k}$ la probabilité que S transforme A_h en A_k. Sauf si $n = 2$, une sub. al. n'est en général pas définie par la donnée des $\alpha_{h,k}$. Mais il peut arriver qu'elle le soit. Ainsi, si $p_0 + p_1 = 1$ (et $0 < p_0 < 1$), et si, abstraction faite des éléments invariants, s_1 comprend r cycles, elle le sera si $r = 1$, et seulement dans ce cas.

2. Nous dirons que s_ν est, pour S, une détermination *possible*, si $p_\nu > 0$, et appellerons *groupe de* S, et désignerons par G, ou G(S), le plus petit groupe contenant tous les s_ν possibles. Soit N' son ordre; nous désignerons par L la *sub. limite* (lim.) obtenue en prenant $p_\nu = 1/N'$ pour les $s_\nu \in G$ (donc zéro pour les autres). On sait qu'elle est la limite, au moins au sens de Cesàro, de la suite des S^r, c'est-à-dire que

$$\lim_{r\to\infty} \frac{1}{r} \sum_{1}^{r} \Pr\{S^\rho = s_\nu\} = \frac{1}{N'} \qquad (s_\nu \in G).$$

De même les probabilités $\alpha_{h,k}^r$ relatives à S^r tendent en moyenne vers celles relatives à L. Remarquons que, si le groupe G n'est pas transitif, c'est-à-dire si les états A_h constituent plusieurs groupements invariants par tous les $s_\nu \in G$, il peut y avoir une corrélation entre ces groupements; on ne pourra pas toujours les étudier séparément.

Si le groupe de S coïncide avec celui d'une sub. lim. L, ou s'il en est un sous-groupe, on a

$$SL = LS = L. \tag{1}$$

([4]) *Ann. Math.*, 50, 1949, p. 954-988.

3. Une sub. al. S sera dite *indécomposable* si elle ne peut être mise sous la forme $S' S''$ qu'en prenant, soit pour S', soit pour S'', une sub. c. Si $n = 2$, il n'y a pas d'autre sub. indécomposable que les sub. c. s_0 et s_1. Si $n > 2$, si s_1 est une permutation circulaire d'au moins trois éléments A_h (les autres étant invariants), et si p_0 et p_1 sont seuls positifs, S est indécomposable. Il est facile de donner d'autres exemples de sub. al. indécomposables.

Une sub. limite L n'est jamais indécomposable. Elle sera dite *semi-indécomposable* si elle n'admet pas d'autres décompositions que celles données par (1), ou obtenues en prenant pour un des facteurs une sub. c. Si G est le groupe des puissances d'une permutation circulaire de n' éléments (les autres étant invariants), L est semi-indécomposable si $n' \leq 3$, et dans ce cas seulement.

4. Une sub. al. S est *indéfiniment divisible* (ind. div.) si, quel que soit $\varepsilon > 0$, elle peut être mise sous la forme $S_1 S_2 \ldots S_r$, tous les S_ρ vérifiant la condition

$$\Pr\{S_\rho = s_0\} > 1 - \varepsilon.$$

Si $n = 2$, la condition nécessaire et suffisante pour que S soit ind. div. est $p_0 > 1/2$. Nous nous proposons de revenir sur l'étude des sub. al. ind. div. Indiquons seulement que, si G est le groupe des puissances d'une permutation circulaire de n' éléments ($n' \leq n$), le problème se ramène (comme celui posé au n° 3) au problème analogue relatif à l'addition des var. al. entières définies mod n', que nous avons étudié antérieurement ([1]). Comme un produit de plusieurs sub. ind. div. est ind. div., on définit aisément des classes étendues de sub. ind. div.

On sait que, dans l'arithmétique de l'addition des var. al., une loi quelconque est (et souvent d'une infinité de manières) le produit d'une loi ind. div. et d'un produit (fini ou infini) de lois indécomposables. On a ici un théorème analogue, mais un peu moins simple, à cause de l'existence des lois L qui peuvent être semi-indécomposables, donc non réductibles à des facteurs d'une des formes précédentes ; il faut donc les introduire, dans la formule générale, sous la forme d'un troisième facteur ([2]).

([1]) *Bull. Soc. math.*, 67, 1939, p. 1-41. Il faut seulement noter que l'addition d'une constante, considérée comme possible à la fin de l'énoncé de la page 40, ne l'est pas ici. Remarquons aussi que zéro est la valeur la plus probable pour ce qui était appelé à cet endroit un produit de lois de Poisson, ce qui résout le problème que nous avions posé en note.

([2]) Le fait que L soit représentable par la forme S_1^ω (produit infini de facteurs identiques) ne permet pas de considérer cette sub. comme ind. div. ; la convergence au sens de Bernoulli d'un tel produit n'empêche pas qu'on soit dans le cas de divergence essentielle.

Si d'ailleurs on admettait la représentation $L = S_1^\omega$, on introduirait de nouvelles difficultés, relatives au cas où le groupe de L ne peut faire varier que n' éléments A_h ($n' < n - 1$), et où la définition de S implique une corrélation entre L et la permutation des $n - n'$ autres éléments.

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Étude d'un écoulement de révolution en milieu poreux : cas d'un puits n'atteignant pas le fond.* Note (*) de M. **Mladen Boreli**, présentée par M. Joseph Pérès.

L'espace est rapporté au système de coordonnées cylindropolaires ρ, z, θ, z étant pris suivant la verticale ascendante. Un milieu poreux isotrope, caractérisé par le coefficient de Darcy K, est limité par : 1° le fond imperméable : $z=0$; 2° un puits cylindrique : $\rho=r$, $z \geqq s > 0$, limité inférieurement par le fond $0 \leqq \rho \leqq r$, $z=s$; latéralement par les parois $\rho=r$, $z>s$; les frontières sont perméables au liquide sans perte de charge; le liquide remplit le puits jusqu'à la cote $z=s+t\ (t>0)$.

Les paramètres r, s, t sont des données.

Nous nous proposons de construire un écoulement de révolution autour de Oz, à potentiel $\varphi(\rho, z)$, d'un liquide à surface libre de forme inconnue, *a priori*, dont la demi-méridienne L joint le point à l'infini à un point de la surface latérale du puits, de cote $s+h_s$, inconnue *a priori* ($h_s>s+t$) ([1]). Le problème du puits correspondant (problème A) ne semble pas pouvoir être résolu explicitement dans l'état actuel de l'analyse. Dès lors nous avons eu recours aux méthodes d'approximation. Celle que nous avons employée est une variante du procédé classique de relaxation. Nous utilisons, en particulier, l'expression ci-après du résidu :

$$(1)\quad a^2\Delta\varphi = \frac{1}{1+\lambda_4}\left[(\varphi_2-\varphi_0)\left(2+\frac{\lambda_4}{n}\right)+\frac{\varphi_4-\varphi_0}{\lambda_4}\left(2-\frac{1}{n}\right)\right]+\frac{a^2}{b^2}\,\frac{2}{1+\lambda_3}\left[\varphi_1-\varphi_0+\frac{\varphi_3-\varphi_0}{\lambda_3}\right],$$

les nœuds de l'étoile étant na, z_0; na, z_0-b; $na+a, z_0$; $na, z_0+\lambda_3 b$; $na-\lambda_4 a, z_0$ qui nous paraît nouvelle, dont le maniement s'est révélé pratique et qui diffère notablement de la formule classique ([2])

$$(2)\qquad a^2\Delta\varphi = (\varphi_2-\varphi_0)+\frac{\varphi_4-\varphi_0}{\lambda_4}+\frac{(\varphi_2-\varphi_4)}{n(1+\lambda_4)}+\frac{a}{b}\left[(\varphi_1-\varphi_0)+\frac{\varphi_3-\varphi_0}{\lambda_3}\right].$$

Les formules (1) et (2) ne sont équivalentes que dans le cas des étoiles régulières; les avantages de (1) sont particulièrement appréciables : 1° dans l'exploration au voisinage des singularités; 2° dans l'approximation des conditions aux limites le long d'une ligne de courant, spécialement dans le cas où cette

(*) Séance du 30 novembre 1953.

([1]) Muskat, *Flow of homogeneaus fluids*, Michigan, 1946, p. 290.

([2]) J. Mc Nown, En-Yun Hsu and Chia-Shun Yih, *Proc. A.S.C.E.*, 79, Separate 223, p. 4.

ligne de courant est une surface libre; 3° dans l'étude des champs tels que

a. $$\frac{\partial\varphi}{\partial z} : \frac{\partial\varphi}{\partial r} \text{ est} \neq 0 \quad \text{ou} \quad \infty;$$

b. $$\frac{\partial}{\partial z}\left(\frac{\partial\varphi}{\partial z}\right) \neq 0.$$

Nous avons, en effet, mis en évidence l'avantage de l'emploi de (1) dans l'étude de plusieurs écoulements classiques (p. ex. problème d'un puits artésien).

Appelons : R, la valeur maxima de ρ atteinte par nos calculs : $R=112r$; H, la cote de L correspondant à R; Q, le débit du puits; h la cote d'un point de L.

On peut représenter l'ensemble de nos calculs au moyen des formules suivantes :

Formule du débit :

(3) $$\frac{Q}{K\pi H^2} = \frac{\left(1-\frac{s}{H}\right)^2 - \left(\frac{t}{H}\right)^2}{2,3\log\frac{R}{r}}\left[1+\left(0,29+10\frac{r}{H}\right)\sin\left(1,8\frac{s}{H}\right)\right],$$

les paramètres s/H, t/H, r/H, $Q/K\pi H^2$ sont des paramètres essentiels du problème. La formule (3) est valable pour

$$0 < \frac{s}{H} < 0,9.$$

Équation de L :

(4)

a. $$\frac{\rho}{h} > 1,5; \qquad \frac{H^2-h^2}{2,3\log\frac{R}{\rho}} = \frac{Q}{K\pi} \qquad \text{(formule de Dupuit);}$$

b. $$0,3 < \frac{\rho}{h} < 1,5; \qquad \frac{\left[1-0,8\left(\frac{s}{H}\right)^{\frac{3}{2}}\right]\left(1-\frac{h}{H}\right)}{2,3\frac{Q}{K\pi H^2}\log\frac{10R}{H}} = \Gamma; \qquad \Gamma = 0,3\log\frac{R}{\rho};$$

c. $$0,03 < \frac{\rho}{h} < 0,3; \qquad \Gamma = 0,3\log\frac{R}{\rho} - 0,065\log^2\frac{R}{\rho} + \Delta C;$$

$$\Delta C = \frac{s}{H}\left[\log\frac{R}{10\rho}\left(1,2\frac{s}{H}-0,48\right) + 0,6\log\left(2,4\frac{R}{H}\right)\log\frac{R}{34\rho}\right].$$

L'application des formules (4b) et (4c) est limitée par

$$0 < \frac{s}{H} < 0,6.$$

Dans une publication ultérieure, nous discuterons de la portée des résultats ainsi acquis et nous comparerons nos conclusions aux résultats actuellement considérés comme classiques.

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Températures réalisables par rencontres d'ondes de détonation.* Note (*) de M. **Serge Travers**, présentée par M. Joseph Pérès.

La rencontre normale de deux ondes de choc aériennes (ou la réflexion normale de l'une d'elles sur un obstacle inébranlable) permet de doubler leur température en milieu inerte, et d'obtenir ainsi des éclairs lumineux à environ 30 000° K dans l'argon (Muraour et Michel-Lévy). En milieu explosif, la puissance destructrice des ondes de détonation suggère naturellement l'idée d'augmenter encore l'effet par rencontre normale, mais la température obtenue dépend surtout de la chaleur spécifique et de l'énergie par unité de masse, non de l'énergie par unité de volume. Le calcul esquissé ci-après montre que l'augmentation de température à espérer d'une rencontre normale d'ondes de détonation sera généralement bien inférieure à la moitié de la température avant rencontre.

Cette température dépassant généralement 3 000° K, la pression interne peut être négligée, l'équation d'état des fumées prise approximativement de la forme $p(v-\alpha)=\mathrm{RT}$ où le covolume α aux pressions de 100 000 à 500 000 kg/cm² est environ moitié du covolume à l'état normal. Si nous posons $\varpi=p/p_0$, $\omega=(v-\alpha)/(v_0-\alpha)$ ou p_0 et v_0 sont les valeurs avant rencontre, l'adiabatique de choc répond à l'équation classique de Rankine-Hugoniot : $\omega=[(\gamma-1)\varpi+(\gamma+1)]/[(\gamma+1)\varpi+(\gamma-1)]$.

Si u est la discontinuité de vitesse, l'augmentation relative de température absolue $\theta-1=(\mathrm{T}/\mathrm{T}_0)-1$ est encore la même fonction classique de u/A_0 si $\mathrm{A}_0^2=\gamma\mathrm{RT}_0$. Les tables publiées notamment chez Eyrolles, à la fin de mon livre sur les ondes de choc, permettent donc de calculer θ à condition de connaître γ ainsi que u et T_0 avant rencontre.

D'après la théorie classique des ondes de détonation, la vitesse de déplacement u est toujours voisine de la racine carrée de la force de l'explosif — donc d'un kilomètre à la seconde pour les explosifs puissants.

La vitesse du son à densité normale varie d'environ 0,9 à 1,2 km/s quand T_0 varie de 3 000 à 5 000° K, les fumées se composant surtout de N_2, H_2O, CO, CO_2 ; u/A_0 est donc toujours assez voisin de l'unité.

γ étant peu supérieur à 1,2 ce rapport u/A_0 correspond à une compression relative ϖ peu supérieur à 3 par la formule classique :

$$\left(\frac{u}{\mathrm{A}_0}\right)^2=\frac{2(\varpi-1)^2}{\gamma[(\gamma+1)\varpi+(\gamma-1)]}.$$

Donc θ est peu supérieur à 1,23 par la formule également classique $\theta=\omega\varpi$ avec ω voisin de 0,41.

(*) Séance du 30 novembre 1953.

Comme γ diminue généralement à haute température, et que la diminution du covolume à hautes pressions et températures s'accompagne d'une augmentation d'énergie interne, l'emploi d'ondes de détonation à 5000° K ne doit guère permettre de dépasser 6 000° K par rencontre directe.

Avec des explosifs puissants condensés à la densité d'environ 1,6 on peut ainsi dépasser 500 000 kg/cm² mais l'effet mécanique d'une pareille pression uniforme sur un métal compact doit rester assez médiocre, tant que l'application de la pression ne dépasse pas dix microsecondes (masses d'explosif de quelques kilogrammes).

Les gaz tonnants (mélange oxyacétylénique par exemple) ne produiraient par rencontre sans concentration, qu'une température un peu plus élevée (γ de 1,3 au lieu de 1,2) avec une pression médiocre (inférieure à 200 kg même pour le mélange oxyacétylénique).

Pour dépasser 10 000° K, il paraît nécessaire d'opérer en atmosphère peu dense, où la vitesse de détente des fumées produites par l'explosif condensé, $2\,A_0/(\gamma - 1)$, dépasse beaucoup — non seulement la vitesse de déplacement dans l'onde de détonation — mais la vitesse limite d'écoulement permanent.

MÉCANIQUE ONDULATOIRE. — *Impossibilité de décomposer la fonction d'onde* $\psi(M_1, \ldots, M_i, \ldots, M_N)$ *d'une assemblée de fermions* M_i *en un produit de fonctions d'onde* $\psi_i(M_i)$, *individuelles*. Note (*) de M. **Georges Bodiou**, présentée par M. Louis de Broglie.

L'état d'un ensemble de N particules est décrit par une « onde » ψ, fonction complexe des coordonnées des N particules

$$\psi(x_1, y_1, z_1; \ldots; x_N, y_N, z_N) = \psi(M_1, \ldots, M_N) = \psi(P),$$

où P est un point ayant pour coordonnées $x_1, \ldots, z_N$, dans un espace à 3N dimensions, dit espace de configuration ($\mathcal{C}$). On suppose cette onde normée sur ($\mathcal{C}$). On sait que l'on traduit le principe d'exclusion de Pauli, auquel satisfont les fermions, en imposant à l'onde $\psi(P)$ la condition d'être antisymétrique par rapport aux particules M_i dont les coordonnées sont ses arguments.

Si la fonction $\psi(P)$ est décomposable en produit de la forme

$$\psi(P) = \prod_{i=1}^{i=N} \psi_i(M_i) = \psi_1(M_1) \ldots \psi_i(M_i) \ldots \psi_N(M_N),$$

il est immédiat, et bien connu, que l'on doit avoir

$$\psi_i(M) \neq \psi_j(M),$$

(*) Séance du 30 novembre 1953.

sinon l'antisymétrie de $\psi(P)$ pour la permutation de M_i et de M_j ne serait compatible qu'avec $\psi(P) = 0$.

Mais nous voulons montrer que l'antisymétrie est incompatible avec la décomposition envisagée, même si toutes les fonctions d'ondes individuelles $\psi_i(M)$ sont différentes.

Permutons dans cette décomposition M_i et M_j; la condition d'antisymétrie s'écrit :

$$\psi_i(M_i)\,\psi_j(M_j) + \psi_i(M_j)\,\psi_j(M_i) = 0.$$

Soit alors (φ) une base orthonormale de l'espace de Hilbert des fonctions $\psi(M)$ de module carré sommable dans l'espace ordinaire à trois dimensions; les fonctions d'onde individuelles $\psi_i(M)$ sont décomposables sur cette base et l'on a par exemple :

$$\psi_i(M_i) = \sum_a C_{ia}\,\varphi_a(M_i) \qquad \text{et} \qquad \psi_j(M_j) = \sum_b C_{jb}\,\varphi_b(M_j),$$

d'où

$$\psi_i(M_i)\,\psi_j(M_j) = \sum_a \sum_b C_{ia}\,C_{jb}\,\varphi_a(M_i)\,\varphi_b(M_j),$$

et

$$\psi_i(M_j)\,\psi_j(M_i) = \sum_a \sum_b C_{ia}\,C_{jb}\,\varphi_a(M_j)\,\varphi_b(M_i) = \sum_a \sum_b C_{ib}\,C_{ja}\,\varphi_b(M_j)\,\varphi_a(M_i).$$

L'antisymétrie nécessiterait donc

$$C_{ia}\,C_{jb} + C_{ib}\,C_{ja} = 0. \qquad (1)$$

Supposons alors que l'état $\psi_j(M_j)$ soit tel que C_{ja}, C_{jb}, C_{jc}, soient simultanément non nuls; les trois équations telles que (1) dans lesquelles ils figurent ont pour seule solution : $C_{ia} = 0$, $C_{ib} = 0$, $C_{ic} = 0$. Donc si l'un des états individuels de décomposition a trois composantes non nulles sur une base quelconque, tout autre état de décomposition a les mêmes composantes nulles. Il ne peut donc y avoir que deux couples de composantes simultanément non nulles sur un même vecteur de base pour deux des états individuels $\psi_i(M_i)$ et $\psi_j(M_j)$, qui sont alors de la forme :

$$\psi_i(M_i) = x\,\varphi_a(M_i) + y\,\varphi_b(M_i) + \ldots \qquad \text{et} \qquad \psi_j(M_j) = x\,\varphi_a(M_j) - y\,\varphi_b(M_j) + \ldots,$$

a et b étant les seuls indices communs aux deux seconds membres.

Mais il est immédiat que le caractère de ces décompositions de $\psi_i(M_i)$ et de $\psi_j(M_j)$, de ne comporter que deux indices communs, n'est pas invariant quand on change la base orthonormale sur laquelle ces décompositions sont faites.

L'antisymétrie de $\psi(P)$ impose donc à deux quelconques des états individuels figurant dans sa décomposition en produit de ne pas avoir de composantes simultanément non nulles sur un même axe d'une base quelconque de l'espace

de Hilbert des états individuels. Mais il est impossible de satisfaire à une telle condition, car on peut construire une telle base orthonormale en se donnant arbitrairement son premier axe et l'on peut par suite le choisir de telle sorte que $\psi_i(M)$ et $\psi_j(M)$ ne lui soient pas simultanément orthogonaux.

L'antisymétrie de l'onde d'un ensemble de fermions est donc bien incompatible avec sa décomposition en produits d'ondes individuelles.

On peut interpréter ce résultat du point de vue probabiliste en disant qu'il est impossible que les probabilités de répartitions des N fermions sur les états d'une base puissent être considérées comme des probabilités du second ordre par rapport à des probabilités, pour chacun de ces fermions, d'être dans l'un ou dans l'autre de ces états; l'étude d'un ensemble de fermions est irréductible à celles de ses membres, quant au calcul des probabilités.

Si, d'autre part, l'on considère, comme on le fait généralement, que la décomposition de l'onde de l'ensemble en produit d'ondes individuelles est caractéristique de l'absence d'interactions entre les particules appartenant à l'ensemble, on doit conclure qu'il est impossible qu'un ensemble de fermions soit sans interactions; ces interactions ont le caractère singulier d'être implicites, mais leur existence paraît assez intuitive si l'on se demande comment une particule pourrait interdire son état aux autres particules de l'ensemble sans agir sur elles.

MÉCANIQUE ONDULATOIRE. — *Intégrales de Fourier covariantes et résolution du problème de Cauchy pour les particules libres de spin* 1/2 *et* 1. Note de M. **Olivier Costa de Beauregard**, présentée par M. Louis de Broglie.

Rectification de notre formule (1) réciproque d'une formule covariante de Marcel Riesz (2). Relation avec une formule de Schwinger (3), et extension au formalisme de Kemmer (4).

Le développement de la solution la plus générale de l'équation de Dirac ($a_\lambda = \gamma_\lambda$) ou de Kemmer ($a_\lambda = \beta_\lambda$)

$$(1)\quad (a_\lambda \partial^\lambda + k_0)\,\psi(x) = 0,\quad (a_\lambda k^\lambda - ik_0)\,\varphi(k) = 0,\quad k_\lambda k^\lambda = -k_0^2\quad (\lambda, \mu, \nu, \rho = 1, 2, 3, 4)$$

peut être écrit sous la forme covariante (1), (2)

$$(2)\qquad (2\pi)^{\frac{3}{2}}\psi(x) = -i\iiint_{\mathcal{H}} a^\lambda\,\delta v_\lambda\, e^{ik^\mu x_\mu}\,\varphi(k) = \iiint_{\mathcal{H}} \delta v\, e^{ik^\mu x_\mu}\,\varphi(k),$$

(1) *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 804; *Particules fondamentales et noyaux*, Paris, 1953, p. 207-216.

(2) *Actes du Xe Congrès des Mathématiciens Scandinaves*, Copenhague, 1946, p. 123-148.

(3) *Phys. Rev.*, 74, 1948, équat. (2.23) et (2.24), p. 1451; 75, 1949, équat. (A.29), p. 678.

(4) *Proc. Roy. Soc.*, A, 932, 1939, p. 91-116; *voir* notamment équat. (6) et (62).

où $\mathcal{H}$ désigne l'hyperboloïde à deux nappes d'équation (13) et d'élément trilinéaire δv_λ, ou $\delta v (\delta v > 0)$,

$$(3) \qquad i\delta v_\lambda = [dk_\mu dk_\nu dk_\rho], \qquad k_0 \delta v_\lambda = k_\lambda \delta v.$$

Séparant les contributions à ψ des nappes $\mathcal{H}_\pm$ à énergies positives et négatives, et se limitant pour simplifier aux valeurs $x_4 = 0$, (2) se ramène à l'une et l'autre paire d'intégrales de Fourier

$$(4) \qquad \left\{ \begin{aligned} (2\pi)^{\frac{3}{2}} \psi_\pm(\vec{x}, 0) &= \mp i k_0 \iiint_{k_4=0} d^3\vec{k}\, e^{i\vec{k}.\vec{x}} \frac{1}{k_4} \varphi(\vec{k}_\pm), \\ (2\pi)^{\frac{3}{2}} \partial_4 \psi_\pm(\vec{x}, 0) &= \pm k_0 \iiint_{k_4=0} d^3\vec{k}\, e^{i\vec{k}.\vec{x}} \varphi(\vec{k}_\pm). \end{aligned} \right.$$

Compte tenu de l'orthogonalité, en évidence, des $\psi_\pm$ et $\partial_4 \psi_\pm$ avec les ondes planes $k^\lambda_\mp$, les formules réciproques des (4) sont

$$(5) \quad (2\pi)^{\frac{3}{2}} \varphi(\vec{k}_\pm) = \pm \frac{i}{k_0} \iiint_{x_4=0} d^3\vec{x}\, e^{-i\vec{k}.\vec{x}} k_4 \psi(\vec{x}, 0) = \pm \frac{1}{k_0} \iiint_{x_4=0} d^3\vec{x}\, e^{-i\vec{k}.\vec{x}} \partial_4 \psi(\vec{x}, 0).$$

Je dis alors que, $\mathcal{S}$ désignant une hypersurface quelconque du genre espace d'élément $i\delta u_\lambda = [dx_\mu dx_\nu dx_\rho]$, et posant comme d'habitude $\varepsilon(k) = (k_4/i) : |k_4/i|$, la formule covariante réciproque de (2) est

$$(6) \qquad (2\pi)^{\frac{3}{2}} \varphi(k) = \frac{i}{2k_0} \iiint_{\mathcal{S}} \varepsilon(k)\, e^{-ik^\lambda x_\lambda} (ik^\mu + \partial^\mu) \psi(x)\, \delta u_\mu;$$

l'on s'assure en effet, par une transformation d'intégrale, qu'en vertu de l'équation d'onde le $\varphi(k)$ défini par (6) est indépendant de $\mathcal{S}$, et d'autre part que, si $\mathcal{S}$ se réduit à l'hyperplan $x_4 = 0$, (6) se réduit à une conséquence immédiate des (5). (6) remplace la formule inexacte que nous avions précédemment donnée [1] (la quantité $\partial_\lambda [e^{-ik^\mu x_\mu} k^\lambda \psi(x)]$ n'est pas nulle, comme nous le prétendions, mais seulement intégralement nulle dans un 4-domaine s'étendant à l'infini spatial, ce qui invalide notre ancienne argumentation).

La dérivée normale, qui apparaît dans (6), n'est pas une donnée indépendante dans le cas de la particule de Dirac ou de Kemmer. En effet, compte tenu de l'équation d'ondes, prise sous la forme $\partial^\mu \psi = P^\mu \psi$, et d'une intégration par parties qui fait apparaître une intégrale double nulle, prise sur le contour à l'infini de $\mathcal{S}$, (6) peut être mise sous la forme

$$(7) \qquad (2\pi)^{\frac{3}{2}} \varphi_{(\frac{1}{2})}(k) = \frac{i}{2k_0} \iiint_{\mathcal{S}} \varepsilon(k)\, e^{-ik^\lambda x_\lambda} \{ (i\gamma^\mu k_\mu - k_0) \gamma^\nu \} \psi(x)\, \delta u_\nu$$

dans le cas de la particule de Dirac, ou sous la forme

$$(8) \quad (2\pi)^{\frac{3}{2}} \varphi_{(1)}(k) = \frac{i}{2k_0} \iiint_{\mathcal{S}} \varepsilon(k)\, e^{-ik^\lambda x_\lambda} \{ ik^\nu + ik_\mu (\beta^\mu \beta^\nu - \beta^\nu \beta^\mu) - k_0 \beta^\nu \} \psi(x)\, \delta u_\nu$$

dans le cas de la particule de Kemmer [4]; sur ces formes, on s'assure à nouveau qu'en vertu de l'équation d'ondes le $\varphi(k)$ est indépendant de $\mathcal{E}$.

Portant (6), (7) ou (8) dans la formule de Marcel Riesz généralisée (2), l'on résout, pour la particule libre, le problème de Cauchy sous la forme

$$\psi(x') = \iiint_{\mathcal{E}} S^{\lambda}(x'-x)\,\psi(x)\,\delta u_{\lambda}(x) \tag{9}$$

avec, $D(x)$ étant la fonction bien connue de Stueckelberg,

$$S^{\lambda}(x) = D(x)\,(ik^{\lambda} + \partial^{\lambda}), \qquad D(x) = \frac{i}{2\,k_0(2\pi)^3}\iiint_{\mathcal{K}} \varepsilon(k)\,e^{ik^{\rho}x_{\rho}}\,\delta v, \tag{10}$$

ou encore, pour le *fermion* et le *boson* respectivement, sous les formes intégralement équivalentes à la précédente

$$S^{\lambda}_{(\frac{1}{2})}(x) = \{(\gamma^{\mu}\partial_{\mu} - k_0)\gamma^{\lambda}\}\,D(x), \tag{11}$$

$$S^{\lambda}_{(1)}(x) = \{\partial^{\lambda} + \partial_{\mu}(\beta^{\mu}\beta^{\lambda} - \beta^{\lambda}\beta^{\mu}) - k_0\beta^{\lambda}\}\,D(x). \tag{12}$$

Compte tenu de la rectification ci-incluse, la forme (10) est celle que nous avions indiquée, valable pour tous les cas de spin. (11) a été donnée par Schwinger [3].

Notre analyse [1] de l'expérience de diffraction-hachage, dont une récente théorie est due à Moshinsky [5], serait à reprendre en utilisant les expressions correctes (7) et (8) ou (11) et (12); en utilisant l'expression intégrale, connue, de D, l'on pourrait ainsi réunir la complétude analytique de l'étude de Moshinsky avec la prise en considération, que nous avons faite, des énergies négatives.

DIÉLECTRIQUES. — *Méthode pour la mesure de la constante diélectrique des gaz dans la bande des hyperfréquences.* Note de MM. **Adriano Gozzini** et **Eliseo Polacco**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Nous allons décrire une méthode qui permet de mesurer la constante diélectrique des gaz dans la bande des ondes centimétriques. L'appareil représenté schématiquement sur la figure 1 fonctionne autour de 10.000 MHz et permet de déterminer la valeur de ε par la mesure de la variation d'un intervalle de temps. Un klystron est modulé en fréquence suivant une loi linéaire par une tension en dents de scie appliquée à l'électrode de répulsion et alimente un T dont les bras symétriques sont connectés à deux cavités à Q élevé, vides et accordées sur deux fréquences légèrement différentes ν' et ν'' (*fig.* 1). Les cavités sont fortement découplées entre elles et le générateur au moyen d'atténuateurs résistifs et fonctionnent en transmission. Le klystron oscille entre les fréquences ν_0 et ν_1 et l'on a : $\nu_0 < \nu' < \nu'' < \nu_1$.

---

[5] *Phys. Rev.*, **88**, 1952, p. 625-631.

Dans ces conditions, l'intervalle de temps qui s'écoule dans le passage du klystron entre les fréquences ν', ν'' ou entre deux fréquences occupant la même position sur les courbes de résonances des cavités sera

$$t'' - t' = \frac{T}{\nu_1 - \nu_0} (\nu'' - \nu'),$$

où T est le temps mis par le klystron pour parcourir l'intervalle $(\nu_0 - \nu_1)$. En introduisant dans la seconde cavité un gaz de constante diélectrique ε, elle

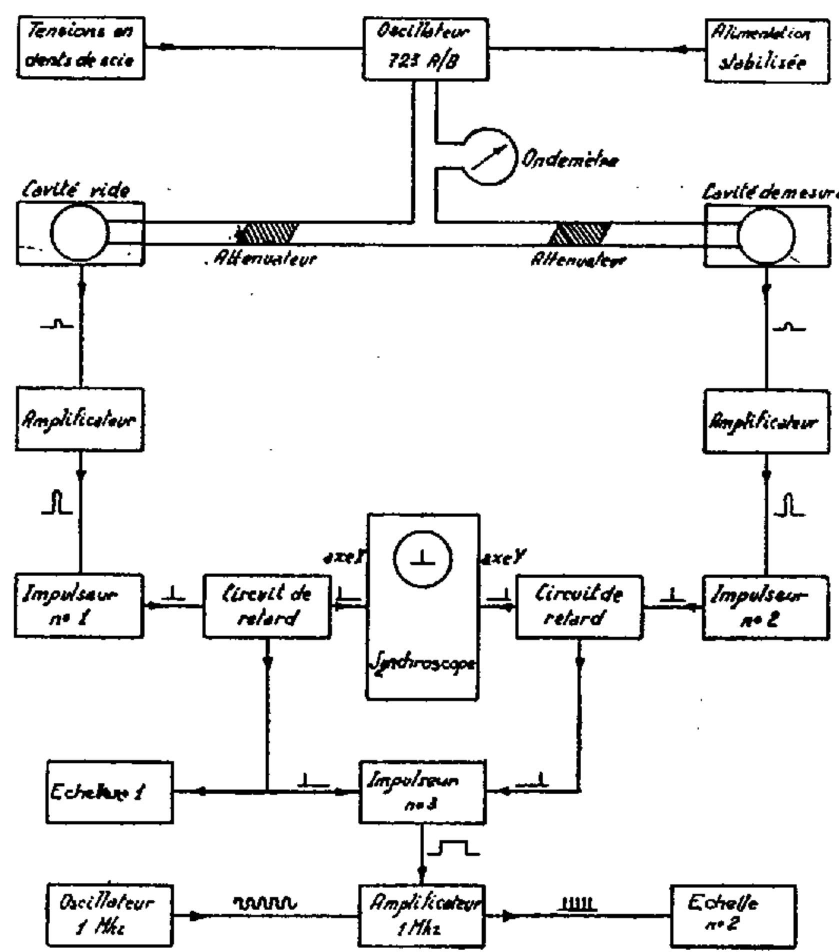


Fig. 1.

résonnera sur la fréquence $\nu''/\sqrt{\varepsilon}$ et l'intervalle de temps $t'' - t'$ diminuera d'une quantité

$$\Delta t = \frac{T}{\nu_1 - \nu_0} \nu'' \frac{\varepsilon - 1}{2}$$

avec les approximations compatibles avec la petitesse de $\varepsilon - 1$. De la mesure du Δt obtenu en remplissant la cavité avec le gaz, on peut donc conclure à la valeur de la constante diélectrique de ce même gaz dans l'hypothèse que celle-ci est réelle, c'est-à-dire que sont négligeables les pertes diélectriques. Dans notre expérience on a

$$\nu_1 - \nu_0 = 9{,}5\ \text{MHz}, \qquad \nu'' = 9\,500\ \text{MHz}, \qquad T = 2.10^{-2}\ \text{s}$$

de sorte qu'une variation $\Delta t = 10^{-6}$ s obtient en remplissant la cavité avec un gaz de constante diélectrique $\varepsilon = 1 + 10^{-7}$. Pour la mesure de Δt, les signaux transmis par chaque cavité, rectifiés par des diodes 1 N 23 et fortement amplifiés sont acheminés vers deux circuits (impulseurs 1 et 2). A la sortie de ces circuits

on obtient une impulsion de tension étroite qui se déclenche lorsque le signal à l'entrée a atteint une amplitude déterminée, c'est-à-dire lorsque le klystron passe par une fréquence déterminée sur la courbe de résonance de la cavité qui pilote ce même circuit. L'impulsion issue de la première cavité pilote un

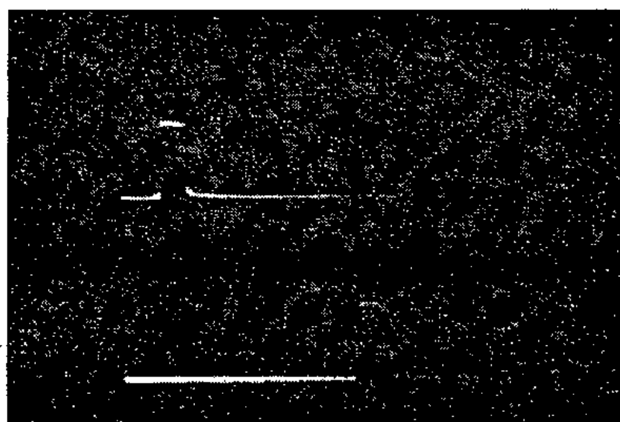


Fig. 2. — L'oscillogramme supérieur a été obtenu avec la cavité vide, l'oscillogramme inférieur avec la cavité pleine d'air à la pression de 2 cm Hg. Le marquage est de 10 μs.

synchroscope sur l'axe y duquel on envoie l'autre impulsion. On peut de la sorte mesurer le retard entre les deux impulsions et la variation du retard produit par le gaz. Des retards artificiels insérés dans la sortie des impulseurs permettent l'emploi de diverses vitesses de balayage du synchroscope. La figure 2 montre l'effet.

MAGNÉTISME. — *Sur la définition d'un état ferromagnétique de stabilité maximum.* Note de MM. **Jean Creusot** et **André Langevin**, présentée par M. Frédéric Joliot.

Soit B l'induction d'un corps ferromagnétique isotrope à l'échelle macroscopique et soumis à un champ magnétique statique H. On sait que la fonction expérimentale $B = F(H)$ n'est pas une fonction biunivoque (phénomène d'hystérésis).

Nous avons cherché à réaliser pour chaque valeur de H l'état d'équilibre le plus stable de telle sorte que B soit une fonction biunivoque de H.

Pour obtenir ce résultat, pour chaque mesure, après avoir donné au champ inducteur la valeur H on superpose à ce champ statique H un champ alternatif H_a dont l'amplitude tend de façon continue vers zéro à partir d'une valeur suffisamment élevée. Nous mesurons B après l'annulation de H_a.

En opérant dans ces conditions avec des éprouvettes cylindriques de 6 mm de diamètre et de 27 cm de longueur et en mesurant l'induction atteinte à l'aide d'un perméamètre Köpsel-Siemens, nous avons constaté :

A. que B mesuré ne dépend plus de l'histoire magnétique des éprouvettes essayées.

B. que si l'on superpose à nouveau au champ magnétique statique H un champ alternatif pouvant atteindre une amplitude quelconque et que l'on recommence la lecture de B après que ce champ alternatif ait décru de façon continue jusqu'à zéro on retrouve le même résultat; au contraire si l'on part d'une autre valeur de B que celle définie ci-dessus et si l'on superpose dans les mêmes conditions un champ alternatif, on trouve systématiquement pour B de nouvelles valeurs qui se rapprochent toujours du point de stabilité maximum. Nous avons constaté qu'il en est de même si l'on soumet l'échantillon à des chocs.

C. que les courbes $B = F(H)$ ainsi obtenues présentent pour tous les échantillons étudiés (fer doux, acier doux, acier à 5, 10 et 15 % de cobalt et ferro-nickel), les caractères suivants :

a. Elles sont parfaitement symétriques par rapport à l'origine.

b. Leurs pentes à l'origine sont beaucoup plus fortes que celles des courbes de première aimantation correspondantes.

c. Pour H et B positifs, les courbes d'équilibre demeurent toujours au-dessus des courbes de première aimantation correspondantes.

d. Leur concavité, pour H et B positifs, est toujours dirigée vers le bas.

Nos mesures ont été faites avec des champs H qui ont varié entre 0,3 et 500 Oe. B était mesuré à $\pm$ 50 Gs près et H avec une précision de l'ordre du pour-cent.

Les courbes expérimentales $B = F(H)$ ainsi obtenues sont représentées avec une précision de l'ordre de 1 % par une fonction du type Paul Langevin :

$$B = B_m \left[\coth a(H + nI) - \frac{1}{a(H + nI)} \right]$$

B_m étant l'induction à saturation, I l'intensité d'aimantation, a et n étant des coefficients caractéristiques du ferromagnétique considéré.

On sait que cette fonction a été proposée en 1911 par Paul Langevin et Pierre Weiss, pour rendre compte de l'existence d'une aimantation spontanée des ferromagnétiques.

La théorie exposée par Paul Langevin (1) au congrès Solvay de 1911 permettant d'établir l'existence de l'aimantation spontanée des ferromagnétiques est donc valable pour le calcul de la valeur de B obtenue dans les conditions que nous avons définies, l'énergie RT des molécules porteuses du moment I_0 étant remplacée par une énergie W des éléments porteurs du moment magnétique du ferromagnétique.

---

(1) *Sur la théorie cinétique du magnétisme et les magnétons* (*Rapport au Congrès Solvay de* 1911), Gauthier-Villars, Paris, 1912.

MAGNÉTISME. — *Étude ferromagnétique de la cémentite polycristalline et monocristalline.* Note (*) de MM. **Pierre Blum** et **René Pauthenet**, transmise par M. Louis Néel.

L'aimantation à saturation de la cémentite Fe_3C polycristalline a déjà été étudiée aux basses températures par P. Weiss et R. Forrer [1] et par Ch. Guillaud [2]. Sur un échantillon de poudre, que nous devons à M. Jolibois, nous avons repris cette étude depuis 20,4° K et nous l'avons complétée par des mesures à hautes températures jusqu'au voisinage de 500° K. Les aimantations ont été mesurées par la méthode d'extraction axiale [3], dans des champs variables jusqu'à 19 500 Oe.

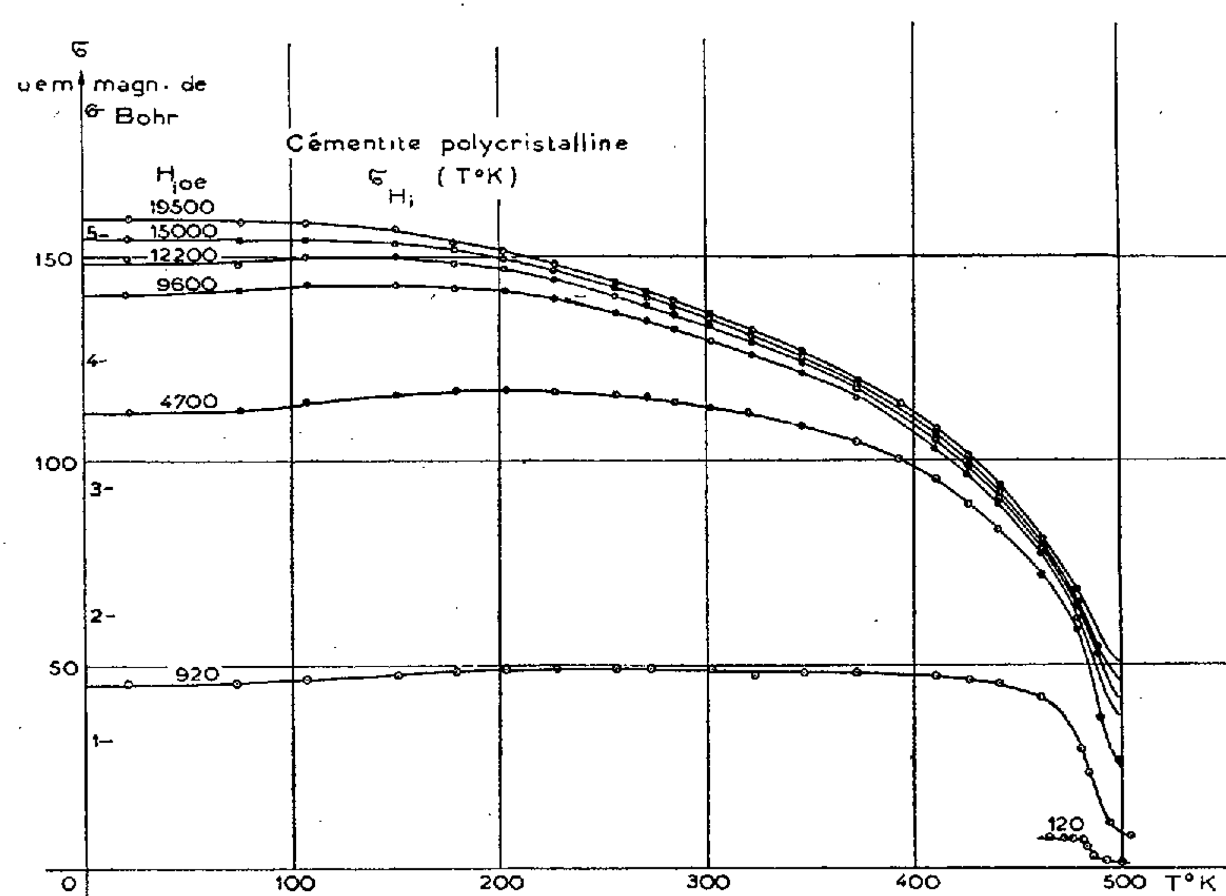


Fig. 1.

Nous avons représenté sur la figure 1 les variations de l'aimantation spécifique σ à champ intérieur H_i constant en fonction de la température T. Le point de Curie ferromagnétique est à 213° C. A basse température, la dureté magnétique, c'est-à-dire le coefficient des termes en $1/H$ dans la loi d'approche à la saturation, est très grande, de l'ordre de 980 à 260° K; elle croît quand la température décroît. Au-dessous de 200° K, la loi d'approche hyperbolique n'est pas valable dans le domaine de champs

(*) Séance du 30 novembre 1953.

(1) *Ann. Phys.*, **12**, 1929, p. 279.

(2) *Comptes rendus*, **219**, 1944, p. 614.

(3) R. Pauthenet, *Ann. Phys.*, **7**, 1952, p. 710.

considéré, de sorte que la précision de la détermination de l'aimantation à saturation absolue n'est pas très grande.

Nous avons obtenu des monocristaux de cémentite, sous forme de globules, au cours d'une opération d'électrolyse ignée; sous une légère pression, ces globules se sont scindés en petites plaquettes. L'examen aux rayons X, au moyen de diagrammes de Laüe et de cristal tournant, a montré que le plan de ces monocristaux orthorhombiques est (001).

Sur un échantillon pesant 0,22 mg, nous avons mesuré, par la même méthode que ci-dessus, la variation de l'aimantation en fonction du champ à 20,4 et 290° K, suivant la direction perpendiculaire au plan et suivant différentes directions dans le plan. En assimilant l'échantillon à un ellipsoïde aplati, nous avons pu déterminer son coefficient de champ démagnétisant moyen à 10 % près. En raison de la très grande anisotropie observée, l'imprécision sur la valeur exacte de ce coefficient n'affecte pas les positions relatives des courbes d'aimantation. Aux deux températures considérées, l'axe *c* est axe de facile aimantation du monocristal; dans le plan (001), les axes de facile et difficile aimantation sont respectivement les axes cristallographiques *a* et *b* (*fig.* 2).

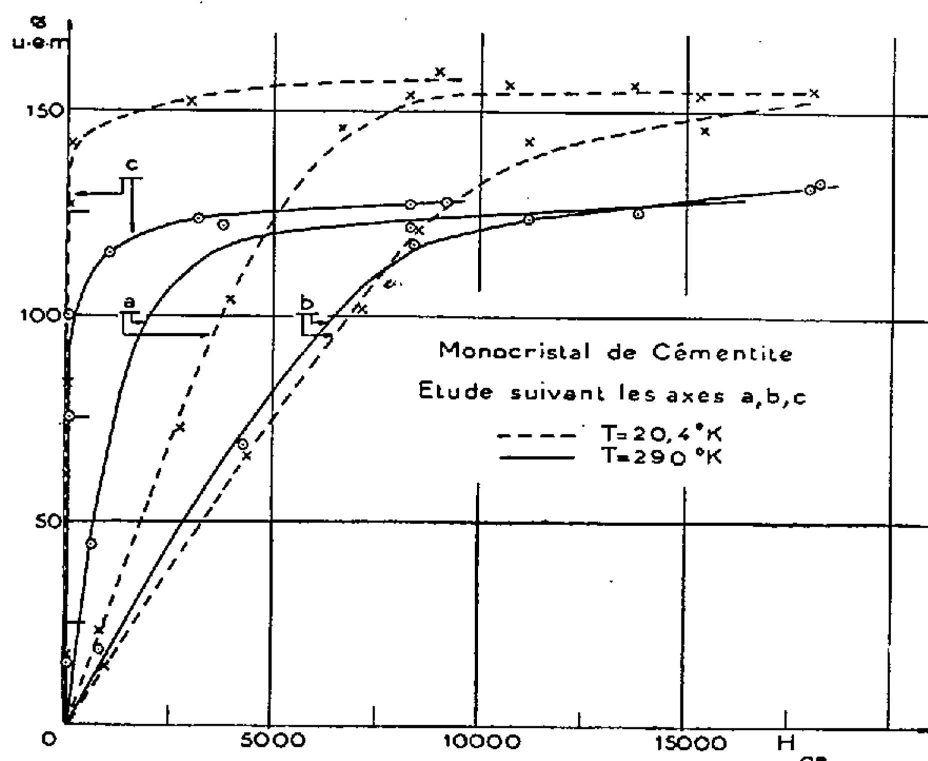


Fig. 2.

Si E_a, E_b, E_c désignent respectivement les énergies d'anisotropie magnétique suivant les axes *a*, *b*, *c*, aux températures considérées, on obtient pour $E_a - E_c$ et $E_b - E_c$ les valeurs approximatives suivantes :

T° K.	(E_a-E_c) (ergs/cm³).	(E_b-E_c) (ergs/cm³).
20,4	$3{,}68.10^6$	$6{,}97.10^6$
290	$1{,}18.10^6$	$3{,}94.10^6$

ÉLECTRONIQUE. — *Sur le tenseur de conductivité des plasmas électroniques en présence d'un champ magnétique constant.* Note (*) de MM. **Michel Bayet**, **Jean-Loup Delcroix** et **Jean-François Denisse**, présentée par M. Jean Cabannes.

En supposant la fréquence moyenne des chocs indépendante de la vitesse, on montre que la forme du tenseur de conductivité donnée récemment par Jancel et Kahan diffère de celle obtenue antérieurement par divers auteurs : on montre qu'il faut pousser à un degré d'approximation plus élevé la méthode de Jancel et Kahan pour représenter correctement les termes de magnétorésistance.

Dans un article étudiant les propriétés électromagnétiques des plasmas en présence d'un champ magnétique constant, Jancel et Kahan [1] ont trouvé que la conductivité d'un tel milieu était un tenseur représenté par la matrice :

$$\|\sigma\| = \begin{vmatrix} \sigma_1 & \sigma_2 & 0 \\ -\sigma_2 & \sigma_1 & 0 \\ 0 & 0 & \sigma'_1 \end{vmatrix}. \qquad (1)$$

Ce résultat est en contradiction avec ceux obtenus antérieurement par Huxley [2] et Bayet [3] notamment qui trouvent

$$\|\sigma\| = \begin{vmatrix} \sigma'_1 & \sigma'_2 & 0 \\ -\sigma'_2 & \sigma'_1 & 0 \\ 0 & 0 & \sigma'_0 \end{vmatrix}. \qquad (2)$$

Pour analyser la différence entre (1) et (2) appelons ω_H la fréquence gyromagnétique, f la fréquence moyenne des chocs, σ la conductibilité en l'absence de champ magnétique et supposons que le courant est continu ($\omega = 0$) et le paramètre ω_μ/F faible; les formules de Bayet conduisent alors pour les composantes du tenseur aux expressions suivantes, valables au second ordre en (ω_H/f) :

$$\left\{ \begin{aligned} \sigma'_0 &= \sigma, \\ \sigma'_1 &= \sigma\left(1 - \frac{\omega_H^2}{f^2}\right), \\ \sigma'_2 &= \sigma\frac{\omega_H}{f}\left(1 - \frac{\omega_H^2}{f^2}\right). \end{aligned} \right. \qquad (3)$$

Les formules de Jancel et Kahan conduisent de même aux expressions

$$\left\{ \begin{aligned} \sigma_1 &= \sigma\left(1 - \frac{\omega_H}{f^2}\right); \\ \sigma_2 &= \sigma\frac{\omega_H^2}{f}\left(1 - \frac{\omega_H^2}{f^2}\right). \end{aligned} \right. \qquad (4)$$

(*) Séance du 23 novembre 1953.

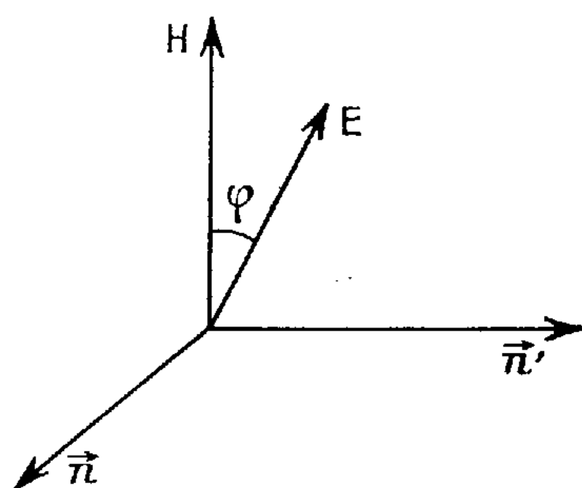
(1) *J. de Phys. Rad.*, 14, 1953, p. 533-540.

(2) *Proc. Phys. Soc.*, B 64, 1951, p. 844.

(3) *J. de Phys. Rad.* (sous presse).

La différence essentielle est donc qu'ils prévoient le même terme de magnétorésistance dans la direction de H *que dans les directions perpendiculaires.*

La méthode employée par Jancel et Kahan qui utilisent l'équation de Boltzmann semble *a priori* plus sûre ; mais leur solution néglige certains termes qui sont importants ; en présence du champ électrique E et du champ magnétique H (*fig.* 1) la distribution des vitesses est forcément anisotrope ; tout



d'abord du fait du champ électrique, il y a plus d'électrons dans la direction de E que dans la direction opposée, cet effet est proportionnel à E mais contrecarré par les chocs ; pour en tenir compte nous sommes donc amenés à écrire la fonction de distribution des vitesses sous la forme

$$F(\vec{v}) = F(v) + \frac{E}{f} v_E G(v), \qquad v = |\vec{v}|, \qquad v_E = \frac{\vec{v}.\vec{E}}{|\vec{E}|}.$$

mais puisqu'il existe un courant global non nul suivant la direction de E, le champ magnétique H en agissant sur ce courant crée aussi une dissymétrie dans la direction du vecteur unitaire $\vec{n}$ perpendiculaire à $\vec{E}$ et $\vec{H}$; du fait des chocs cette dissymétrie est proportionnelle à $(E/f)(H/f)$, nous avons donc pour F la deuxième approximation :

$$(5) \qquad F(\vec{v}) = F(v) + \frac{E}{f} v_E G(v) + \frac{E}{f}\frac{\omega_H}{f} \sin\varphi\, v_n H(v).$$

De même le courant suivant $\vec{n}$ produit du fait du champ magnétique une dissymétrie dans la direction de $\vec{n}' = \vec{n} \wedge \vec{H}$ et nous avons la troisième approximation :

$$(6) \qquad F(\vec{v}) = F(v) + \frac{E}{f} v_E G(v) + \frac{E}{f}\frac{\omega_H}{F} \sin\varphi\, v_n H(v) + \frac{E}{f}\frac{\omega_H^2}{f^2} \sin\varphi\, v_n K(v).$$

Le raisonnement peut se répéter indéfiniment ; à partir du point où nous en sommes on obtient des dissymétries portant alternativement sur les directions $\vec{n}$ et $\vec{n}'$; les termes successifs ainsi introduits forment un développement en série de F par rapport à la variable ω_H/f ; en fait la question se complique du fait que les fonctions $F(v)$, $G(v)$, $H(v)$, $K(v)$ peuvent dépendre aussi de E et de H.

Toutefois, leur calcul effectué au moyen de l'équation de Boltzmann ([4]), montre que dans le cas où on néglige les termes en E^2 (champ électrique faible), $F(v)$ et $G(v)$ ne dépendent pas du champ magnétique, et $H(v)$ et $K(v)$ sont donnés par

$$(7)\qquad \begin{cases} H(v) = G(v)\left(1 - \dfrac{\omega_H^2}{f^2}\right), \\ K(v) = -\, G(v)\left(1 - \dfrac{\omega_H^2}{f^2}\right). \end{cases}$$

Calculons maintenant la densité de courant à partir de la formule (6)

$$J = \frac{4\pi ne}{3F}\left[\left(\int G(v)v^4\,dv\right)\vec{E} + \frac{\omega_H}{f}\left(\int H(v)v^4\,dv\right)E\sin\varphi\,\vec{n} + \frac{\omega_H^2}{f^2}\left(\int K(v)v^4\,dv\right)E\sin\varphi\,\vec{n'}\right]$$

soit en tenant compte de (7) :

$$J = \sigma\vec{E} + \sigma\frac{\omega_H}{f}\left(1 - \frac{\omega_H^2}{f^2}\right)E\sin\varphi\,\vec{n} - \sigma\frac{\omega_H^2}{f^2}\left(1 - \frac{\omega_H^2}{f^2}\right)E\sin\varphi\,\vec{n'}.$$

Cette formule conduit facilement pour le tenseur de conductivité à des expressions identiques, au même ordre d'approximation, à (2) et (3). Jancel et Kahan se sont arrêtés dans leur calcul à ce que nous avons appelé la deuxième approximation [formule (5)]. On voit que pour obtenir les termes de magnétorésistance il faut pousser le calcul jusqu'à la troisième approximation et qu'on confirme alors les résultats de Bayet et Huxley.

SPECTROGRAPHIE. — *Spectre infrarouge de l'aneurine à l'état de base libre ou de sel, effet de la deutération.* Note (*) de M. **Henri Lenormant** et Mlle **Christiane de Lozé**, présentée par M. Pierre Jolibois.

Le spectre infrarouge de l'aneurine a déjà été étudié dans la région comprise entre 3450 et 1950 cm^{-1} ([1]). Il comporte de nombreuses bandes dont l'emplacement varie selon que la préparation a été obtenue à partir d'une solution acide (bichlorhydrate d'aneurine) ou alcaline (aneurine-base).

L'extension de l'étude à une région plus vaste (700 à 4000 cm^{-1}) et l'examen des modifications apportées au spectre par la deutération, permettent de préciser la signification des bandes.

Au voisinage des courtes longueurs d'onde, le spectre du bichlorhydrate d'aneurine présente trois sommets à 3300, 3000 et 2710 cm^{-1}, que la deutération déplace à 2450, 2250 et 2100 cm^{-1}. Le spectre de l'aneurine-base a deux

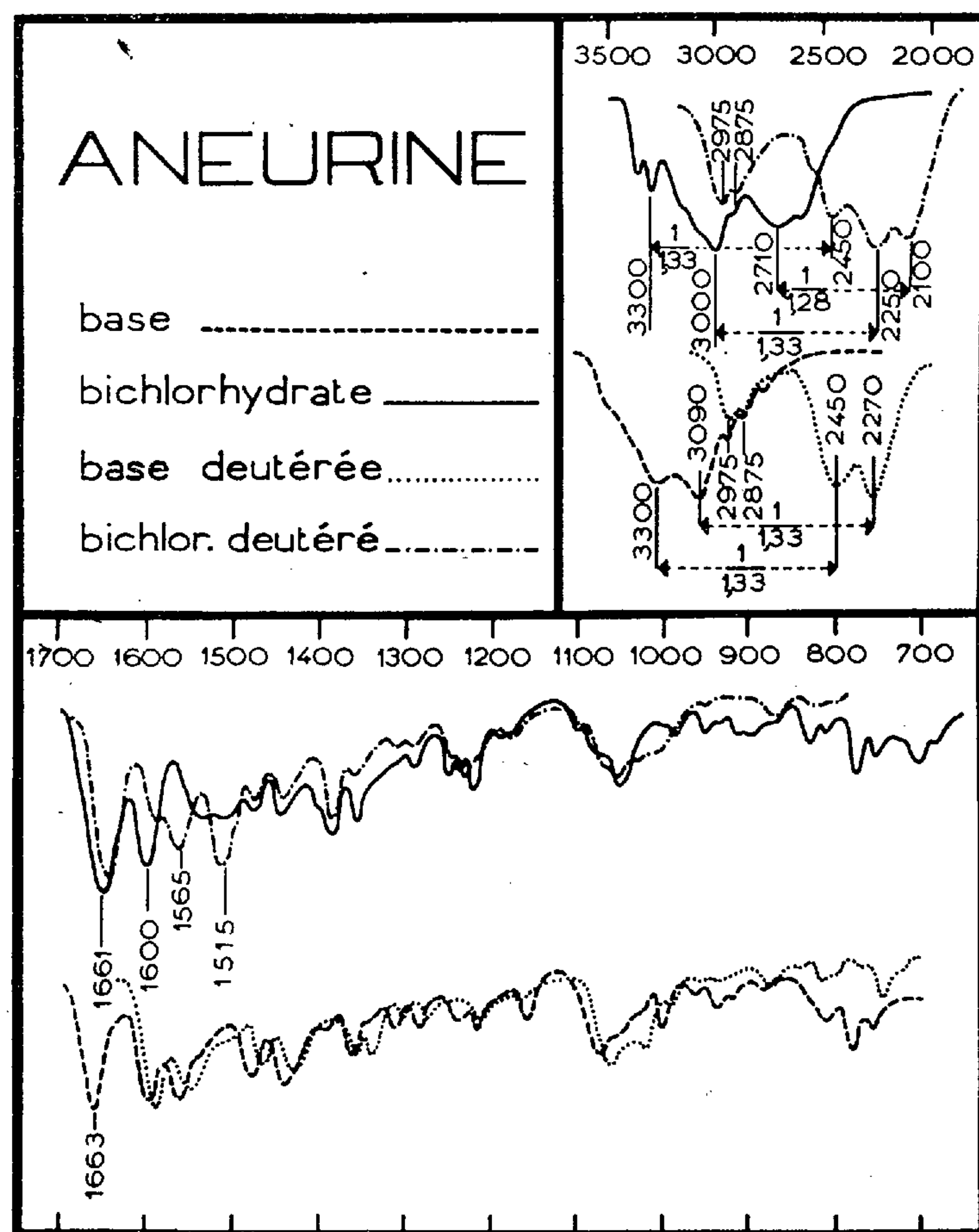
---

([4]) M. Bayet, J.-L. Delcroix et J.-F. Denisse (article en préparation à paraître au *Journal de Physique*).

(*) Séance du 30 novembre 1953.

([1]) H. Lenormant et M. Herisson, *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 815.

sommets à 3300 et 3080 cm^{-1}, déplacés par deutération à 2450 et 2270 cm^{-1}. Le rapport des fréquences, voisin de 1/1,33, confirme que ces bandes correspondent aux vibrations $\nu(NH_3^+)$ ou $\nu(NH_2)$ et $\nu(OH)$ de l'aneurine et $\nu(ND_3^+)$ ou $\nu(ND_2)$ et $\nu(OD)$ du produit deutéré. Par contre, le déplacement des bandes



en question fait apparaître deux sommets à 2975 et 2875 cm^{-1}, qui formaient seulement de petits épaulements sur la courbe du produit non deutéré (dans le bichlorhydrate, l'épaulement à 2975 cm^{-1} se trouvait masqué par la bande 3000 cm^{-1}).

Ils caractérisent les vibrations du CH_2 qui n'est pas atteint par la deutération.

Pour le reste du spectre, les variations sont très irrégulières et beaucoup plus complexes. Elles prédominent dans la région de 1700 à 1400 cm^{-1}, où l'on peut s'attendre à rencontrer des bandes dues aux doubles liaisons et aux déformations de NH_2 et OH.

Pour l'aneurine-base, le phénomène le plus marqué est la disparition dans le produit deutéré de la forte bande 1663 cm^{-1}. Bien qu'elle ne soit pas

remplacée par une bande homologue aux environs de 1200 cm^{-1}, cette bande est vraisemblablement en rapport avec $\delta(NH_2)$; [il ne s'agit pas de $\delta(OH)$, car les faits sont identiques avec la cocarboxylase dont la fonction alcool est estérifiée]. On peut supposer que la fréquence propre du $\delta(NH_2)$ étant très voisine d'une des fréquences propres du noyau pyrimidique et que les deux modes de vibration étant fortement couplés, il se produit une dégénérescence accidentelle. La bande observée correspondrait alors à un mode de vibration auquel participent également le groupe NH_2 et le noyau hétérocyclique. Lorsque ce groupe NH_2 est deutéré, sa fréquence propre est très différente, la dégénérescence est levée, et le mode de vibration précédent disparaît.

Dans le bichlorhydrate, la bande 1661 cm^{-1} n'a évidemment pas la même origine, puisqu'elle ne disparaît pas avec la deutération. Par contre, c'est la bande 1600 cm^{-1} qui semble s'effacer pour être remplacée par deux bandes assez fortes à 1565 et 1515 cm^{-1}. Ce phénomène est certainement aussi en rapport avec des changements dans les vibrations de l'ensemble du système amine-noyau pyrimidique.

Il semble donc que, dans la région des courtes longueurs d'onde, les différences entre les spectres du bichlorhydrate et de la base soient dues directement à la tranformation de NH_2 en NH_3^+ (ou ND_2 en ND_3^+). Dans le reste du spectre, elles proviennent de phénomènes plus complexes, concernant non seulement la fonction amine, mais encore l'ensemble du noyau pyrimidique, dont le système des doubles liaison se trouve indirectement perturbé.

PHOTOÉLECTRICITÉ. — *La photodianode.* Note (*) de MM. **George Deloffre**, **Émile Pierre** et **Jean Roig** [1], présentée par M. René Barthelémy.

Principe de fonctionnement. — La photodianode comprend une cathode plane photoémissive et deux anodes rectilignes parallèles à la cathode.

En l'absence de champ électrique, les électrons émis en un point de la cathode ont des trajectoires groupées autour de la normale en ce point (Loi de Lambert).

(Les deux anodes sont à égale distance de la cathode).

Les deux anodes sont branchées au pôle positif d'une même batterie de tension par l'intermédiaire de deux résistances égales de l'ordre du mégohm. La différence de potentiel entre les deux broches anodiques est alors fonction de la position de la tache éclairée.

Un galvanomètre G est intercalé dans les deux branches d'un pont constitué par les deux résistances interélectrodes et les deux résistances R et R'.

(*) Séance du 30 novembre 1953.

(1) Document retiré du pli cacheté n° 12700 déposé le 12 juin 1950, ouvert à la demande des auteurs le 16 novembre 1953.

Le courant i est fonction des déplacements relatifs de la cellule et du faisceau lumineux.

Dans les mesures postérieures, les déplacements latéraux de la cellule sont commandés par une vis à tambour gradué en 50 parties, dont le pas est de 0,2 mm.

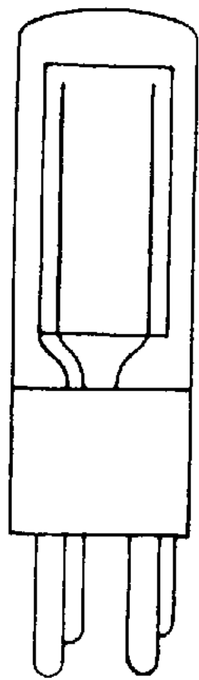


Fig. 1.

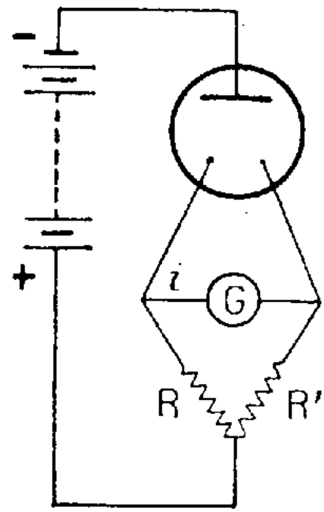


Fig. 2.

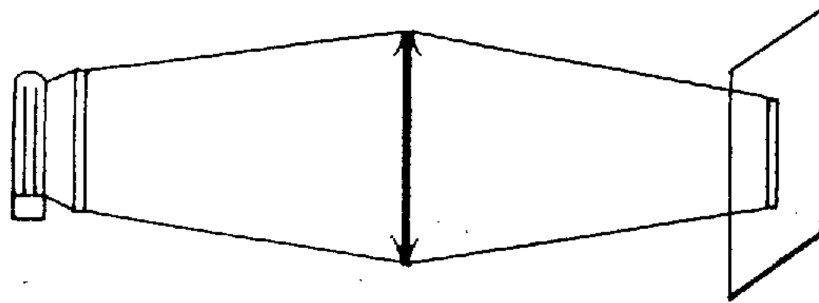


Fig. 3.

La source lumineuse est une fente éclairée dont on forme l'image, avec une lentille, sur la cathode.

L'éclairage est celui d'une lampe à filament rectiligne sous tension de 4V.

Étude des caractéristiques à tension variable. — Le flux lumineux étant constant, on étudie, pour chaque tension appliquée, les variations de i en fonction des déplacements de la cellule.

Les courbes 1 donnent les caractéristiques pour diverses tensions (en ordonnée, les déplacements centimétriques du spot et les courants en A correspondants; en abscisse, les déplacements de la cellule en tours de vis : 1 tour = 0,2 mm).

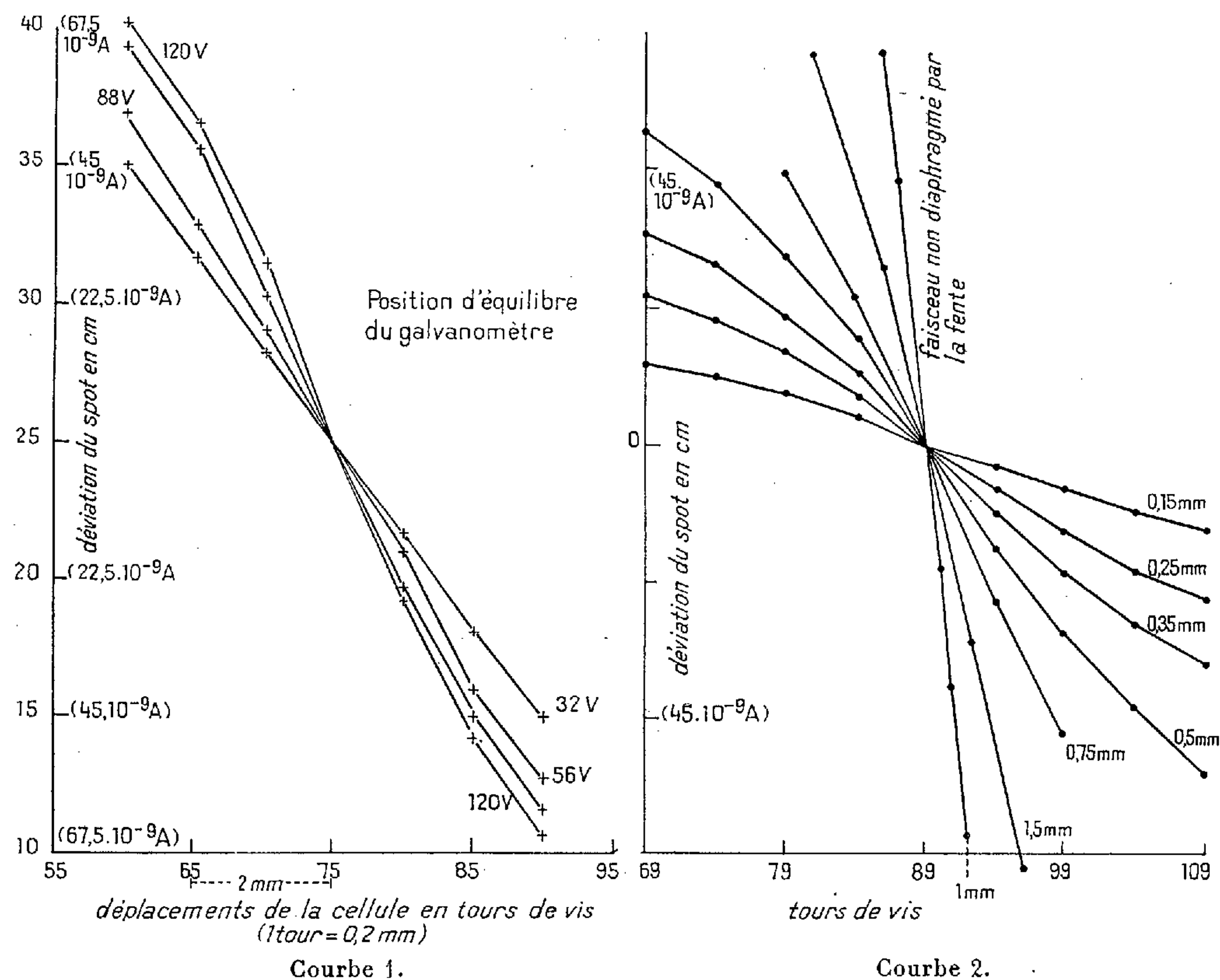
Sensibilité du galvanomètre : $0,45.10^{-9}$A/mm à 1 m.

Étude des caractéristiques à flux variable. — La tension de la cellule étant maintenue constante, on fait varier le flux lumineux incident en agissant sur la largeur de la fente. Les caractéristiques obtenues sont les courbes 2.

En particulier, la courbe obtenue lorsque le faisceau lumineux n'est plus diaphragmé par la fente mais uniquement par la lentille, montre que la déviation du spot est de 24 cm environ pour 1 mm de déplacement de la cellule, d'où une amplification directe de 240 avec la source utilisée. Nous avons pu atteindre 1000 avec des sources plus puissantes. Un galvanomètre plus sensible permettrait d'aller encore plus loin.

Amplification. — L'amplification des courants interanodes a été réalisée avec une lampe double électromètre Mazda E 2 (R = R' = 20 MΩ). L'amplification obtenue est de l'ordre de 10 000.

1 mm de déplacement du spot correspond donc à un déplacement relatif de l'image de la fente égal à 1 mm/10 000 = 0,1 μ.



Courbe 1. — Sensibilité du galvanomètre : $0,45.10^{-9}$ A pour 1 mm de déplacement du spot à 1 m.
Courbe 2. — Les cotes indiquées sur les courbes donnent la largeur d'une fente qui diaphragme le faisceau au voisinage du filament-source.

Conclusion. — Si l'on tient compte de ce que l'amplification antérieure peut être multipliée par une amplification optique, il appert que la photodianode est un instrument d'une grande précision pour les mesures de très petits déplacements et rotations.

Elle permet de mesurer avec une précision très supérieure aux méthodes actuelles les déplacements d'un spot lumineux et par suite d'améliorer la précision de la plupart des méthodes de mesure.

La cellule photoélectrique, jusqu'à ce jour, ne rendait compte que de la variation de flux d'un faisceau lumineux de direction constante. La photodianode permet, au contraire, d'étudier les mouvements d'un faisceau lumineux de flux constant. Outre certains problèmes qui seront désormais traités plus simplement avec la photodianode (guidages, servo-moteurs) celle-ci ouvre un nouveau domaine d'applications industrielles et scientifiques à la cellule photoélectrique.

PHYSIQUE CRISTALLINE. — *Étude expérimentale de la diffusion Rayleigh du quartz en lumière polarisée.* Note de M[lle] **Lucienne Taurel** et M. **Jean Chapelle**, présentée par M. Jean Cabannes.

1. Montage. — Nous avons étudié la diffusion Rayleigh du quartz en fonction de la température afin de mettre en évidence la fraction moléculaire de cette diffusion, qui est proportionnelle à la température absolue T.

Nous avons employé comme source lumineuse une lampe Osram H.B.O. 500. Sa surface émissive est de 10 mm², ce qui permet de n'éclairer qu'un faible volume de cristal. Nous avons travaillé dans des conditions de fonctionnement constantes en vérifiant l'intensité du faisceau lumineux émis par la lampe à l'aide d'une cellule à couche d'arrêt.

Le faisceau incident, polarisé à l'aide d'un polaroïd, avait une ouverture inférieure à 1/20 de radian.

Le quartz ([1]) avait la forme d'un cube de 2,5 cm de côtés, taillé suivant OX (axe binaire) OY, OZ (axe ternaire). Le récepteur était une cellule à multiplicateurs d'électrons, type Lallemand. La fidélité de cet instrument est telle que des mesures s'étalant sur un intervalle de 10 jours ne nécessitent aucun étalon de comparaison. La modification de la tension d'alimentation permet de comparer avec une précision du 1/100 des flux lumineux variant dans le rapport 1 à 2000.

Les mesures ont été faites pour deux ouvertures du faisceau diffusé.

2. Résultats expérimentaux. — Afin de pouvoir éliminer le pouvoir rotatoire, le faisceau incident a été dirigé suivant OY, l'observation a eu lieu suivant OX. La lampe employée n'étant pas la même dans les deux cas, les résultats indiqués ci-dessous ne sont pas comparables entre eux.

Dans ce qui suit, le champ électrique de l'onde incidente est désigné par I lorsqu'il est perpendiculaire au plan de diffusion, par i lorsqu'il est dans le plan de diffusion. La même notation est utilisée pour le faisceau diffusé.

Résultats de la première série de mesures. — Ouverture du faisceau diffusé : 0,075 radian; II $218+4,25\,T$; ii $68,9+0,290\,T$; iI $41,3+0,314\,T$; Ii $41,3+0,344\,T$.

Résultats de la deuxième série de mesures. — Ouverture du faisceau diffusé : 0,05 radian; II $376+2,2\,T$; ii $39,9+0,117\,T$; iI $26+0,145\,T$; Ii $20+0,155\,T$.

3. Comparaison avec les résultats théoriques. — Nous avons calculé les intensités théoriques à l'aide des constantes élastiques et élastooptiques du

([1]) Cet échantillon nous a été fourni par M. Andrieux.

quartz ([2]), en utilisant les données de Motulevich ([3]) et celles de Mason ([4]).

Lorsqu'on ramène à 760 l'intensité de la composante II, on obtient pour les autres composantes des intensités relatives indiquées dans le tableau ci-dessous :

		II	I*i*	*i*I	*ii*
Théorique	([2])	760	66	53	38
	([3])	760	63,5	51	37
Expérimental	1re série....	760 ± 20	57 ± 3	52,5 ± 2	48,5 ± 2
	2e série....	760 ± 10	53,5 ± 1	50 ± 1	40,5 ± 1

L'accord entre la théorie et l'expérience est très bon, sauf pour la composante I*i*; il est possible que cet écart provienne de la précision avec laquelle les constantes élastooptiques sont connues.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Effet du phénomène de semi-rotation sur la résonance quadrupolaire*. Note de MM. **Yves Ayant**, **Maurice Buyle-Bodin** et **François Lurçat**, présentée par M. Jean Cabannes.

1. On sait que Pake et Gutowsky ont mis en évidence dans de nombreux cristaux l'existence de semi-rotations, en utilisant la technique de résonance magnétique nucléaire ([1]). [*Cf* aussi ([2])].

L'effet des semi-rotations doit se manifester également dans la résonance quadrupolaire; c'est cet effet que nous avons étudié et décelé ici. Nous devons distinguer deux cas selon que la durée de vie τ de chacune des positions du groupement en semi-rotation est grande ou petite devant la période quadrupolaire $1/\nu_Q$. (Nous nous bornerons ici au cas $I = 3/2$.)

1° $\tau \gg 1/\nu_Q$. — La semi-rotation ne change pas la raie de place, mais l'élargit. Nous publierons ultérieurement une théorie plus rigoureuse de cet élargissement : on montrera que la forme de la raie s'obtient par superposition d'un petit nombre de courbes de Lorentz. En se basant sur la quatrième relation d'incertitude, on peut prévoir grossièrement pour la largeur de raie une valeur

$$\delta\nu \sim \frac{1}{2\pi\tau}.$$

2° $\tau \ll 1/\nu_Q$. — Le tenseur gradient fluctue très rapidement et c'est sa valeur moyenne qui détermine la fréquence de résonance. Dans le cas usuel de semi-rotations ternaires (ou aussi de symétrie plus élevée) autour d'un axe fixe

([2]) Mlle L. Taurel et J. Chapelle, *Journ. de Phys.*, **12**, 1951, p. 817.

([3]) *C. R. Acad. Sci. U. S. S. R.*, 2, 1947, p. 390.

([4]) *Piezoelectric crystals and their application to ultrasonics*, p. 84.

([1]) H. S. Gutowsky et G. E. Pake, *J. Chem. Phys.*, **18**, 1950, p. 62.

([2]) Y. Ayant et M. Soutif, *Comptes rendus*, **232**, 1951, p. 639.

faisant l'angle γ avec l'axe du gradient (supposé de révolution), la fréquence de résonance prend une valeur : $\nu'_Q = \nu_Q |P_2(\cos\gamma)|$; par exemple, pour l'angle « tétraèdrique » $\gamma = 109°28'$, $\nu'_Q/\nu_Q = 1/3$.

L'élargissement (en forme de Lorentz) dépend alors de la densité spectrale des fluctuations du tenseur gradient autour de sa moyenne, prise pour les fréquences zéro et ν'_Q. Il diminue avec τ. On montre qu'en ordre de grandeur : $\delta\nu \sim 2\pi\tau\nu_Q^2$. Si l'on admet que les raies de ^{35}Cl sont trop écrasées pour être visibles quand $\delta\nu > 10$ kHz, on doit conclure que la semi-rotation rend pratiquement inobservable la résonance quadrupolaire de ^{35}Cl (pour lequel $\nu_Q \sim 40$ MHz), quand τ est compris entre 10^{-5} et 10^{-12} s. Il semble bien que l'ordre de grandeur de cette dernière valeur diminue l'intérêt pratique du cas $\tau \ll 1/\nu_Q$. Par contre du côté $\tau \gg 1/\nu_Q$, τ peut atteindre des valeurs aussi grandes que l'on veut, à condition de refroidir suffisamment [τ obéit à une loi en $\exp.(W/kT)$].

2. *Cas du chloroforme.* — La résonance quadrupolaire de ^{35}Cl dans $CH\,Cl_3$ a été observée jusqu'ici à — 196°C et consiste en deux raies (3), (4). Nous avons pu constater en étudiant $CHCl_3$ avec un spectromètre du type autodyne que ces deux raies se distinguent nettement en amplitude et largeur et qu'elles disparaissent simultanément vers — 183°C. L'étude de cette disparition nous permet de l'attribuer à une semi-rotation du groupement — $C\,Cl_3$. En effet, lors du réchauffement de l'échantillon, chacune des raies d'absorption décroît en amplitude, en s'élargissant de façon à conserver une aire sensiblement constante; si la disparition était due à un changement de phase, on n'observerait que la variation d'amplitude résultant de l'appauvrissement de la phase stable au-dessous de — 183°C; forme et largeur resteraient constantes. De même le rapport des amplitudes des courbes dérivées observées devrait demeurer constant; en fait, il varie nettement (de 1,6 à 1,2 environ); la décroissance est plus rapide pour la raie initialement la plus étroite, ce qui est en accord avec le mécanisme exposé dans 1. De plus, s'il s'agissait d'un changement de phase, il apparaîtrait, au-dessus de la température de transition, de nouvelles raies, voisines des raies observées au-dessous, d'après des exemples connus (5); ceci n'a pas été constaté (bien entendu, on a vérifié que l'élargissement banal du à l'inhomogénéité thermique était hors de cause).

3. *Cas de l'Acide trichloracétique.* — On a observé, à l'aide d'un récepteur à superréaction, la résonance quadrupolaire de l'acide trichloracétique à — 196° C (6). Cette résonance consiste en deux raies, qui disparaissent, lors

---

(3) P. Livinstone, *Phys. Rev.*, **82**, 1951, p. 289.

(4) M. Buyle-Bodin et D. Dautreppe, *Comptes rendus*, **233**, 1951, p. 1101.

(5) C. Dean et R. V. Pound, *J. Chem. Phys.*, **20**, 1952, p. 195.

(6) Gordy, Smith et Trambarulo, *Microwave Spectroscopy*, J. Wiley, 1953, p. 367 (d'après une communication privée de H. C. Allen).

du réchauffement de l'échantillon, à une température d'environ 100-120° K. L'étude détaillée du phénomène est en cours.

La résonance quadrupolaire fournit donc un moyen supplémentaire d'étude des phénomènes de semi-rotation à durée de vie relativement longue (10^{-4} s); nous espérons bientôt donner des valeurs précises de l'élargissement par semi-rotation, d'où l'on pourra déduire des valeurs des durées de vie, avec une précision plus élevée que celle que peut fournir la résonance magnétique.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Mesure de la vie moyenne des neutrons dans une pile à eau lourde munie d'un réflecteur et nouvelle détermination de la réactivité.* Note (*) de M. **Victor Raievski**, présentée par M. Louis Leprince-Ringuet.

On fait varier périodiquement la réactivité d'une pile. La mesure de la phase et de l'amplitude de la modulation de la densité des neutrons donne une vie moyenne des neutrons dans la pile et l'amplitude de la réactivité. Celle-ci est en accord avec sa valeur déduite de la relation de Nordheim. Les équations de la cinétique sont insuffisantes pour expliquer les résultats expérimentaux.

Introduction. — Cette méthode a déjà été utilisée par C. W. Gilbert et G. J. Fergusson (1) pour vérifier les abondances des neutrons retardés de fission. Mais les fréquences d'oscillation étaient inférieures à 2 Hz et la vie moyenne (0,86 ms) trouvée par les auteurs dépendait des valeurs attribuées aux périodes des neutrons retardés. La réactivité était uniquement mesurée à partir de la relation de Nordheim. A. Lundby (2) a d'autre part étudié le régime transitoire qui prend naissance après une brusque augmentation de la réactivité. Il trouve alors une vie moyenne de 2 ms et obtient une évaluation de la réactivité.

Dans la méthode utilisée ici, la fréquence des oscillations varie entre 0,15 et 110 Hz. Pour obtenir un signal mesurable, l'amplitude de la réactivité doit être élevée, le dispositif de Gilbert et Fergusson n'est plus utilisable.

Dispositif expérimental. — Un cylindre d'aluminium est recouvert de deux bandes de cadmium d'ouverture 90° et diamétralement opposées. Ce cylindre tourne à l'intérieur d'un autre cylindre fixe, constitué de façon identique. Le dispositif est placé dans le canal axial de la pile. Le calcul et l'expérience montrent que la modulation de la réactivité en fonction de l'angle de rotation φ est donnée par la relation

$$\Delta k = \Delta k_0 \frac{2}{\pi}\left\{\frac{\pi + 2\varphi}{4} - 1 + \sqrt{2}\cos\frac{\pi + 2\varphi}{4}\right\}.$$

(*) Séance du 30 novembre 1953.

(1) *C. R. P.*, 377, 1948.

(2) *Conference on Nuclear Engineering*, Univ. of Calif. Berkeley, 1953, D39-D50.

La modulation de la densité est mesurée contre la cuve avec une chambre d'ionisation à plateaux parallèles recouverts de B_4C et un amplificateur à courant continu, à contre-réaction totale. La bande passante de l'ensemble est mesurée en modulant le flux de neutrons reçus par la chambre à l'aide d'un volet de cadmium. Pour un champ dans la chambre supérieur à 1000 V/cm, la bande passante s'étend jusqu'à 100 Hz. Le signal est redressé par un collecteur tournant en synchronisme avec le cylindre. L'angle de calage des balais permet de choisir la phase du signal. Pour éliminer l'effet des dérives de la pile et de l'amplificateur, les deux alternances sont redressées. La contribution des harmoniques au signal mesuré n'excède pas 1,5 % de la valeur du fondamental.

Théorie simplifiée. — Soit au temps t, $\delta k e^{j\omega t}$ la valeur de la réactivité ($j^2 = -1$). La solution fondamentale des équations de la cinétique de pile est [1] :

$$\frac{\delta n}{n} = \delta k \frac{1 - j\omega \sum \frac{\beta_i}{\lambda_i + j\omega}}{j\omega\left(\bar{\tau} + \sum \frac{\beta_i}{\lambda_i + j\omega}\right)}.$$

$\delta n/n$ est la modulation de la densité, β_i et λ_i^{-1} les abondances et les vies moyennes des neutrons retardés, $\bar{\tau}$ étant la vie moyenne des neutrons dans la pile

$$\varepsilon_1 = \frac{1}{\bar{\tau}} \sum \frac{\beta_i \lambda_i}{\lambda_i^2 + \omega^2}; \qquad \varepsilon_2 = \frac{1}{\beta} \sum \frac{\beta_i \lambda_i^2}{\lambda_i^2 + \omega^2}; \qquad z = \frac{1}{(1 - \varepsilon_2)^2} \left| \frac{n}{\delta n} \right|^2; \qquad \eta = \omega^2 \left(\frac{1 + \varepsilon_1}{1 - \varepsilon_2} \right)^2,$$

ε_1 et ε_2 sont des termes correctifs faibles pour des fréquences suffisamment élevées.

On a alors

$$z = \frac{\beta^2}{\delta k^2} + \frac{(\bar{\tau})^2}{\delta k^2} \eta.$$

En mesurant z en fonction de η on peut, connaissant β déterminer δk et $\bar{\tau}$.

Résultats expérimentaux. — Les résultats obtenus sont les suivants :

1° de 0,15 à 25 Hz les points s'alignent sur une droite;

2° de 25 à 110 Hz la modulation de la densité décroît plus rapidement que ne le prévoit la théorie simplifiée;

3° contrairement à la théorie qui donne une phase limite de — 90°, la phase décroît de façon continue de — 12° jusqu'à — 180°.

Une théorie plus complète tenant compte de l'effet du réflecteur explique correctement le comportement de la phase; elle prévoit un changement de signe de la composante en phase pour une fréquence voisine de 10 Hz (la valeur expérimentale est de 9 Hz). Les valeurs expérimentales sont alors

$$\frac{\bar{\tau}}{\beta} = 0{,}125 \pm 0{,}002, \qquad \frac{\delta k}{\beta} = 0{,}058 \pm 0{,}001$$

d'où l'on tire

$$\bar{\tau} = 1{,}00 \text{ ms} \pm 0{,}02 \text{ ms}; \qquad \delta k = 46{,}5 . 10^{-5} \pm 1 . 10^{-5}$$

La valeur de δk mesurée par la méthode sous-critique (³) et avec l'unité Nordheim est $\delta k = 44.10^{-5} \pm 2,5.10^{-5}$ en bon accord avec la valeur précédente.

Conclusion. — L'expérience montre que les équations de la cinétique valable pour une pile nue ne s'appliquent plus à une pile munie d'un réflecteur, dès que la fréquence des oscillations est supérieure à 10 Hz. Si l'on interprète les résultats expérimentaux à l'aide de ces équations, on trouve une vie moyenne croissante avec la fréquence, ce qui explique le désaccord entre les valeurs de Gilbert et Fergusson d'une part, de A. Lundby d'autre part. La vie moyenne mesurée par ces méthodes n'est jamais celle des neutrons dans le milieu multiplicateur, mais une combinaison linéaire des vies moyennes dans le milieu multiplicateur et dans le réflecteur, la contribution de ce dernier étant d'ailleurs du même ordre.

La vie moyenne mesurée ici est celle qui régit le comportement cinétique de la pile; elle est indépendante des valeurs attribuées aux diverses espèces de neutrons retardés.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Sur la désintégration du* ^{210}Po. Note (*) de M. **Radha Raman Roy** et Mlle **Marie-Louise Goes**, transmise par M. Émile Henriot.

La présence du niveau excité de 770 keV dans le ^{206}Pb par la désintégration α du ^{210}Po fut signalée pour la première fois par Siegbahn et Slätis (¹) et confirmée par Zajac, Broda et Feather (²). En plus de ce rayonnement γ de 770 keV émis avec une intensité de $(1,0 \pm 0,4).10^{-5}$ quanta par désintégration, Zajac, Broda et Feather ont observé un rayonnement mou de 84 keV. Il apparaît maintenant que ce dernier ne serait pas d'origine nucléaire mais serait la radiation K due, soit à la conversion interne de la raie γ de 770 keV (³), (⁴), (⁵), soit à l'ionisation de l'atome par suite de la désintégration α (⁶), (⁷) suivant le processus prédit par Migdal (⁸). Les rayonnements L observés ont été attribués à la conversion interne de la raie de 770 keV (⁴), et aussi au processus de Migdal (⁵), (⁹).

(³) V. Raievski, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 693.

(*) Séance du 30 novembre 1953.
(¹) *Ark. Mat. Astr. Fys.*, 34 A, 1947, p. 15.
(²) *Proc. Phys. Soc.* (London), 60, 1948, p. 501.
(³) Grace, Allen, West et Halban, *Proc. Phys. Soc.* (London), 64 A, 1951, p. 493.
(⁴) Alburger et Friedlander, *Phys. Rev.*, 81, 1951, p. 523.
(⁵) Riou, *J. Phys. Rad.*, 13, 1952, p. 244.
(⁶) Barber et Helm, *Phys. Rev.*, 86, 1952, p. 275.
(⁷) Pringle, Taylor et Standhil, *Phys. Rev.*, 87, 1952, p. 384.
(⁸) *Journ. Experim. Theoret. Phys.* (U. R. S. S.), 11, 1941, p. 207.
(⁹) Rubinson et Bernstein, *Phys. Rev.*, 86, 1952, p. 545.

Une façon de vérifier la théorie de Migdal, est d'étudier la distribution énergétique des électrons. D'après la théorie, l'énergie des électrons de Migdal devrait varier de façon continue depuis zéro jusqu'à des valeurs très élevées, alors que les électrons émis par conversion interne devraient avoir l'énergie caractéristique du rayonnement converti.

Dans une expérience récente, nous avons enregistré environ 5 000 photos par la méthode de la chambre à diffusion continuellement sensible, utilisant deux sources de polonium provenant de deux endroits différents et préparées par des méthodes différentes. Notre étude de 34 158 traces de particules α a révélé que dans 92 cas, la trace d'un électron prend origine au même point que la trace de la particule α. Avec chacune des sources, nous avons observé environ $2,7.10^{-3}$ électrons par désintégration α.

On ne peut identifier ces électrons aux électrons de conversion interne du rayonnement de 770 keV à cause du rendement, de la distribution énergétique, et de l'absence de toute corrélation angulaire entre les directions d'émission des électrons et des particules α.

Afin de certifier que ce sont les électrons de Migdal, il est nécessaire de déterminer la probabilité de leur distribution énergétique telle que la prédit la théorie.

Cette probabilité est donnée par l'expression suivante :

$$W^l_{nE} = \frac{8V_1^2}{3Z^2}\left[l(r^{E,l-1}_{nl})^2 + (l+1)(r^{E,l+1}_{nl})^2\right],$$

où V_1 est la vitesse de la particule α en unité atomique et Z la charge effective (10). L'expression des fonctions radiales $(r^{n',l\pm1}_{nl})^2$ pour le spectre discret a été donnée par Bethe (11) pour $n=1$ et 2 et par Kupper (12) pour $n=1, 2, 3$ et 4. L'on passe au spectre continu par les transformations usuelles.

TABLEAU I.

E keV.	Couches. K.	L.	M.	N.	Somme pour toutes les couches.
20,8	$1,24.10^{-5}$	$8,03.10^{-5}$	$6,31.10^{-5}$	$2,02.10^{-5}$	$1,76.10^{-4}$
46,8	$5,54.10^{-6}$	$1,21.10^{-5}$	$4,17.10^{-6}$	$9,99.10^{-7}$	$2,28.10^{-5}$
63,7	$3,74.10^{-6}$	$4,97.10^{-6}$	$1,39.10^{-6}$	$3,92.10^{-7}$	$1,05.10^{-5}$
83,2	$2,47.10^{-6}$	$2,22.10^{-6}$	$1,11.10^{-6}$	$9,85.10^{-8}$	$5,90.10^{-6}$
105	$1,56.10^{-5}$	$9,95.10^{-7}$	$2,07.10^{-7}$	$3,47.10^{-8}$	$2,80.10^{-6}$
520	$3, 8.10^{-8}$	$2,69.10^{-9}$	$3,07.10^{-10}$	$8,70.10^{-12}$	$4,10.10^{-8}$
812,5	$3, 4.10^{-9}$	$4,31.10^{-10}$	$4,46.10^{-11}$	$5,76.10^{-12}$	$3,88.10^{-9}$
1170	$8, 5.10^{-10}$	$1,14.10^{-10}$	$9,36.10^{-12}$	$1,80.10^{-12}$	$9,75.10^{-10}$

(10) SLATER, *Phys. Rev.*, 36, 1930, p. 57.
(11) *Handbuch der Physik*, 24, 1933.
(12) *Ann. der Phys.*, 86, 1928, p. 520.

Dans le tableau I nous donnons la probabilité de la distribution énergétique des électrons pour les couches K, L, M et N. Nous n'avons pas étendu les calculs aux couches O et P, parce que la contribution de ces couches dans l'intervalle d'énergie qui nous intéresse est négligeable.

Nous avons déduit du tableau I la valeur de W_{nE} pour l'intervalle d'énergie que nous considérons; cette valeur et les résultats expérimentaux sont donnés dans le tableau II.

TABLEAU II.

Énergie (keV).	$\int_a^b W^l_{nE}\,dE$ (théorique).	Expérimental.
41-49	$2,2.10^{-4}$	$1,5.10^{-4}$
49-57	$1,3.10^{-4}$	$3,2.10^{-4}$
57-65	$0,9,10^{-4}$	$6,4.10^{-4}$
65-73	$0,6.10^{-4}$	$5,3.10^{-4}$
73-81	$0,5.10^{-4}$	$4,7.10^{-4}$
81-90	$0,5.10^{-4}$	$4,7.10^{-4}$
90-98	$0,4.10^{-4}$	$1,2.10^{-4}$

L'accord entre l'expérience et la théorie ne peut pas être considéré comme hautement satisfaisant, excepté en ordre de grandeur. Cependant, vu les approximations faites dans la théorie, il nous semble raisonnable d'identifier ces électrons à ceux produits au cours de la désintégration α du polonium conformément à la théorie de Migdal.

RAYONS COSMIQUES. — *Sur les répartitions de l'intensité angulaire et de la dissymétrie Est-Ouest de la composante nucléaire du rayonnement cosmique au voisinage de l'équateur, étudiées au moyen d'une émulsion sensible.* Note de MM. **Tsai-Chü** et **Max Morand**, transmise par M. Eugène Darmois.

La répartition zénithale de l'intensité angulaire des nucléons à l'équateur peut se représenter par $j(\theta)=j(0)\cos^\lambda\theta$, λ augmente avec l'énergie de $0,3\pm0,1$ à $2,1\pm0,2$. La dissymétrie, E-W, concentrée pour α compris entre 30 et 45°, s'étend jusqu'à 260 MeV.

1. Nous avons déjà analysé [1] la répartition spectrale de l'intensité angulaire pour des protons lents observés dans les plaques Ilford G_5 exposées à Tamanrasset et nous avons trouvé que la répartition zénithale (θ) est représentée par la relation $j(\theta)=j(0)\cos^\lambda\theta$; λ augmente avec l'énergie. α est l'angle entre la projection d'une trace sur le plan de la plaque et la verticale; β, l'angle entre la trace et cette projection; on peut calculer la répartition

(1) Tsai-Chü et Max Morand, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 2211.

zénithale (¹) à partir de celle en α. L'intensité des particules est calculée en considérant une surface horizontale (S_1) et deux surfaces verticales ($2\,S_2$); l'intégration en β sur chaque surface verticale varie de 0 à 90°, nous n'avons donc à considérer qu'une surface verticale et une surface horizontale. Par conséquent, $2\,S_2$ dans les constantes (¹) A et B doit être remplacé par S_2.

Le tableau I nous donne les valeurs (²) λ correctes pour les répartitions zénithales à Tamanrasset et les résultats d'une même analyse portée sur les 2747 traces (³) trouvées dans les plaques de Costermansville. A l'équateur, λ augmente d'une valeur correspondant à une répartition isotrope pour des particules de très faible énergie, jusqu'à 2,1 pour celles de plus grande énergie.

Tableau I.

Costermansville (4°S, 1600 m).

E (MeV)	< 30.	30-91.	91-175.	175-264.	Total.
λ (zén.)	0,3 ± 0,1	0,91 ± 0,11	1,7 ± 0,1	2,1 ± 0,2	1,41 ± 0,03

Tamanrasset (25°30′N, 1405 m).

E (MeV)	< 21.	21-72.	72-114.	114-177.	177-260.	Total.
λ (zén.)	0,1 ± 0,2	1,13 ± 0,08	1,7 ± 0,7	1,8 ± 0,1	2,2 ± 0,3	1,51 ± 0,14

La répartition des nucléons secondaires dépend essentiellement du processus de multiplication en cascade dans l'atmosphère; les λ des deux latitudes sont très voisins, mais pour une énergie inférieure à 90 MeV, λ pourrait diminuer légèrement quand l'altitude augmente et la latitude diminue. A 3,4 km pour des protons de moment 0,4 — 1,0 BeV/c (énergie 82 à 434 MeV), λ a la valeur moyenne 3,2 trouvée par d'autres auteurs (⁴).

2. Les plaques de Costermansville ont été exposées dans les mêmes conditions qu'à Tamanrasset, sous 0,2 g/cm² de bois et 300 μ d'aluminium de manière à ne pas modifier pratiquement les intensités reçues. La dissymétrie Est-Ouest, *d*, répartie de la même façon (¹) qu'à Tamanrasset, est concentrée essentiellement autour des valeurs de α comprises entre 30 et 45° (tableau II).

Tableau II.

α	0-15°.	15-30°.	30-45°.	45-60°.	60-90°.	Total.
$n(e)$	443	373	226	149	115	1306
$n(w)$	454	396	309	156	126	1441
d	0,03±0,07	0,06±0,07	0,31±0,09	0,05±0,11	0,09±0,13	0,098±0,038

(²) Tsai-Chü et Max Morand, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 1080.

(³) Dans le tableau I, référence I, les valeurs λ pour θ doivent être remplacées par 0,1; 1,4; 1,0; 1,2; 1,0; 1,7; 1,8; 2,2; 1,51; les erreurs restent les mêmes.

(⁴) Charbonnier, Davis, Garrison, Henderson, Miller et Sandstrom, *Applied Physics Lab. Univ. of Wash.* (*Nuclear Science Abstracts*, 7, 1953, p. 658).

Une décomposition en fonction de l'énergie pour cet intervalle, sauf pour des particules inférieures à 30 MeV, montre une grande dissymétrie, même pour les particules ayant la plus grande énergie (tableau III). Si l'on élimine les particules de très faible énergie, qui représentent la plupart des particules produites localement, la dissymétrie prend la valeur $0,37 \pm 0,09$.

TABLEAU III.

E (MeV)...	< 30.	30-91.	91-175.	175-264.	Total.
$n(e)$......	35	82	33	76	226
$n(w)$.....	30	106	65	108	309
d.........	−0,15	+0,26	+0,65	+0,35	+0,31±0,09

3. Nous avons remarqué ([5]) que la production multiple des mésons en haute atmosphère et les désintégrations des mésons π imposent une limite inférieure pour l'énergie du primaire et diminuent l'effet géomagnétique sur les mésons μ observés en basse altitude. Par contre, les nucléons secondaires, protons et neutrons, ne subissant pas cette limite, présentent toujours des variations plus grandes que celles des mésons et sont sensibles spécialement à l'arrivée des primaires de faible énergie. L'effet de diffusion dans les cascades nucléaires et les productions locales diminuent la « mémoire » des nucléons secondaires, mais pour des directions favorables, la dissymétrie est encore 2 ou 3 fois plus grande que celle due aux mésons. Ces résultats montrent d'ailleurs que l'insuffisance de dissymétrie détectée en haute atmosphère peut provenir des albedos et des productions locales.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude de l'effet électrovisqueux : variation de* K *avec la constante diélectrique du solvant.* Note (*) de MM. **Jean-Baptiste Donnet** et **Pierre Marguier**, transmise par M. Jacques Duclaux.

Ainsi qu'il a été observé ([1]), la viscosité des solutions de particules sphériques rigides de diamètre inférieur à 3000 Å, ne vérifie pas la loi d'Einstein $\eta_r = 1 + K\varphi$, η_r étant la viscosité relative de la solution dont la concentration relative en volume est φ.

Alors que la valeur théorique de K est 2,5, on peut observer, suivant les sols, des valeurs allant jusqu'à 35 ([2]), ([3]). Cette discordance a été attribuée à l'influence de l'effet électrovisqueux ([4]).

([5]) Max Morand et Tsai-Chü, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 1502.

(*) Séance du 30 novembre 1953.

([1]) J.-B. Donnet, *J. Chim. Phys.*, 48, 1951, p. 1.

([2]) J. Duclaux et D. Sachs, *J. Chim. Phys.*, 28, 1931, p. 511.

([3]) D. Sachs, *J. Chim. Phys.*, 29, 1932, p. 280.

([4]) A. Dobry, *J. Chim. Phys.*, 47, 1950, p. 402.

Nous nous sommes proposé de voir quelle était la variation, en fonction de la constante diélectrique du solvant, de la valeur de K, pour un hydrosol de noir de carbone dont les sphères ont un diamètre moyen de 320 Å et dont l'un de nous avait déjà étudié le comportement hydrodynamique ([5]).

Les mesures ont été faites avec un viscosimètre type Ubbelohde, travaillant sous une surpression d'air constante obtenue à l'aide d'un montage analogue à celui décrit par K. H. Meyer et V. D. Wyk ([6]). Nous avons fait varier la constante diélectrique de la solution en utilisant des mélanges eau-alcool de plus en plus concentrés en alcool. Les concentrations en noir de carbone ont toujours été inférieures à 1 %; dans ces conditions, le sol peut être considéré comme infiniment dilué. Les valeurs de K ainsi trouvées ont été portées dans le tableau I.

TABLEAU I.

% d'alcool en volume.	Constante diélectrique ε ([7]).	K.
0	80	7,3
48,63	53	7,2
55,8	49,5	7,0
65,61	43,8	6,5
74,88	38,7	6,9
93,55	28,7	8,0
97,31	26,7	8,6

TABLEAU II.

Température (°C).	Constante diélectrique ε ([8]).	K.
25	80	7,3
49,85	63	7,1
54,72	60,5	7,2
59,65	58	7,1
64,5	54,5	7,0
69,47	50,5	6,8
74,32	46	6,5
79,38	41,5	5,8
84,6	36	6,3
90,42	26,5	8,8

Ayant observé que l'on pouvait faire varier la constante diélectrique de l'eau, sans addition d'alcool ni d'autre solvant, mais simplement en travaillant à des températures de plus en plus élevées, nous nous sommes proposés de recouper les résultats obtenus en premier lieu.

Nous avons ainsi trouvé les valeurs données au tableau II.

En portant sur un graphique, les valeurs $K = f(\varepsilon)$, nous obtenons les deux courbes expérimentales suivantes : (voir *fig.* 1).

La concordance des variations de K observées dans ces deux séries d'expériences, semble montrer que la grandeur de K est fonction de ε.

([5]) J.-B. Donnet, *J. Chim. Phys.*, **50**, 1953, p. 380.

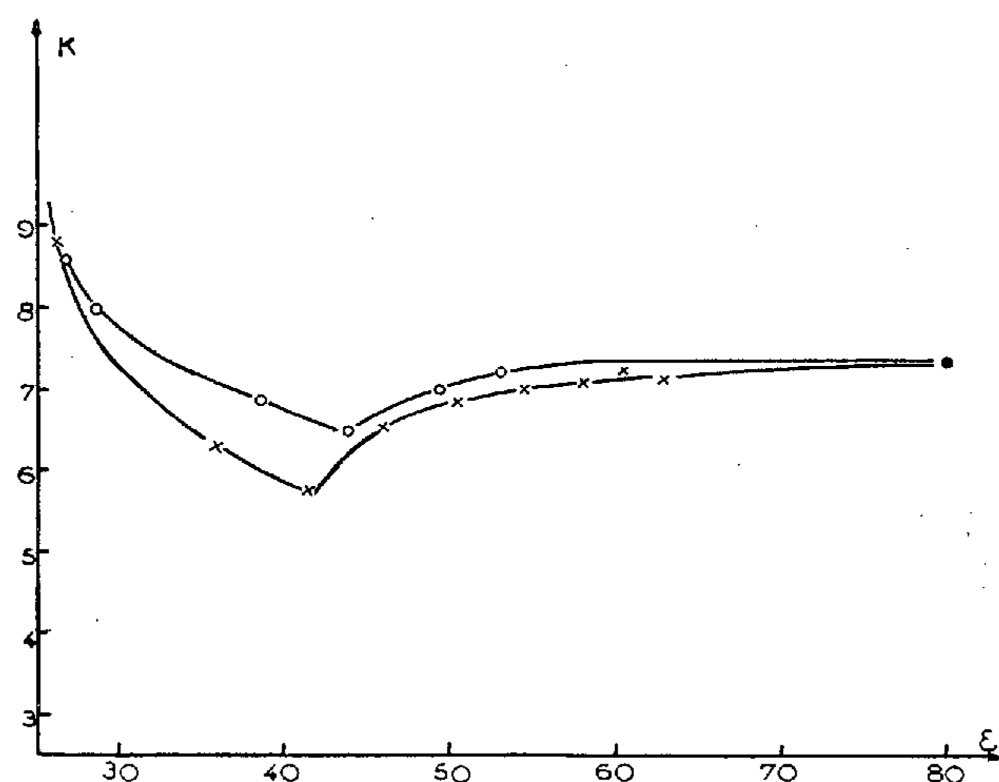
([6]) *J. Chim. Phys.*, **32**, 1935, p. 342.

([7]) *Intern. Crit. Tables*, X, p. 231.

([8]) *Intern. Crit. Tables*, II, p. 360.

Il est intéressant d'observer que :

1° La variation de K que l'on observe, en faisant varier ε de l'eau en élevant la température, est réversible.



K = F(ε); ○ k = F (% alcool); × k = F(t^0).

2° Il y a analogie entre les courbes de la figure 1 et celles observées par A. Dobry ([9]) en étudiant K en fonction de la conductibilité du milieu.

CHIMIE THÉORIQUE. — *Sur les barrières de potentiel caractérisant les réactions de substitution sur les atomes des chaînes polyéniques comportant un substituant ou un hétéroatome*. Note (*) de M. **Odilon Chalvet** et Mme **Monique Roux**, présentée par M. Louis de Broglie.

A l'aide de la méthode L. C. A. O. ([1]) on calcule selon le procédé de Wheland ([2]) la contribution des électrons π aux barrières de potentiel pour les réactions de substitution sur les atomes des corps organiques suivants :



X représente un hétéroatome ou substituant selon les cas étudiés; pour les molécules correspondant au premier schéma X peut remplacer NH, O, etc., pour celles correspondant au deuxième schéma il peut remplacer NH_2, OH, F, Cl, Br, I, etc.

([9]) *J. Chim. Phys.*, 48, 1951, p. 28.

(*) Séance du 30 novembre 1953.

([1]) *Voir* à ce sujet : *Dictionnaire des grandeurs théoriques descriptives des molécules* (Préambule).

([2]) *J. Amer. Chem. Soc.*, 64, 1940, p. 900.

$\alpha_\gamma - \alpha_c$.	Nombre d'atomes de carbone. 3.	5.	7.		Nombre d'atomes de carbone. 4.	6.	8.	
+ 2......	1,237	1,203	1,211		1,090	1,157	1,188	
+ 1......	1,431	1,330	1,302		1,265	1,270	1,271	
+ 0,5....	1,603	1,448	1,390		1,422	1,375	1,350	
0......	1,828	1,610	1,512	X porte 1 électron	1,644	1,524	1,463	
— 0,5....	2,103	1,801	1,651		1,907	1,693	1,588	
— 1......	2,493	1,983	1,771		2,155	1,839	1,690	
— 2......	3,237	2,204	1,907		2,468	2,007	1,803	Nucléophiles
+ 2......	2,340	1,848	1,667		2,041	1,765	1,631	
+ 1......	2,494	1,962	1,753		2,165	1,859	1,705	
+ 0,5....	2,626	2,067	1,833		2,276	1,947	1,775	
0......	2,828	2,228	1,957	X porte 2 électrons	2,440	2,079	1,881	
— 0,5....	3,141	2,454	2,118		2,665	2,254	2,015	
— 1......	3,662	2,699	2,271		2,957	2,439	2,143	
— 2......	4,962	2,999	2,446		3,729	2,657	2,284	
+ 2......	0,823	0,984	1,061		1,779	1,582	1,495	
+ 1......	0,813	0,983	1,061		1,710	1,554	1,480	
+ 0,5....	0,822	0,988	1,065		1,665	1,534	1,469	
0......	0,828	0,992	1,067	X porte 1 électron	1,644	1,524	1,463	
— 0,5....	0,822	0,988	1,065		1,665	1,534	1,469	
— 1......	0,813	0,983	1,061		1,710	1,554	1,480	
— 2......	0,823	0,984	1,061		1,779	1,582	1,495	Radicalaires
+ 2......	1,926	1,628	1,518		0,871	1,008	1,075	
+ 1......	1,876	1,615	1,511		0,918	1,028	1,087	
+ 0,5....	1,845	1,607	1,508		0,963	1,050	1,099	
0......	1,828	1,610	1,512	X porte 2 électrons	1,026	1,079	1,116	
— 0,5....	1,861	1,641	1,532		1,094	1,107	1,131	
— 1......	2,048	1,699	1,562		1,155	1,130	1,143	
— 2......	2,548	1,779	1,600		1,248	1,161	1,157	
+ 2......	3,237	2,204	1,907		2,468	2,007	1,803	
+ 1......	2,431	1,983	1,771		2,155	1,839	1,689	
+ 0,5....	2,103	1,801	1,651		1,907	1,693	1,588	
0......	1,828	1,610	1,512	X porte 1 électron	1,644	1,524	1,463	
— 0,5....	1,603	1,448	1,390		1,422	1,375	1,350	
— 1......	1,431	1,330	1,303		1,265	1,270	1,272	
— 2......	1,237	1,204	1,210		1,090	1,157	1,188	Électrophiles
+ 2......	1,512	1,409	1,369		1,560	1,433	1,382	
+ 1......	1,258	1,268	1,270		1,363	1,313	1,296	
+ 0,5....	1,065	1,148	1,183		1,205	1,209	1,217	
0......	0,828	0,992	1,067	X porte 2 électrons	1,026	1,079	1,116	
— 0,5....	0,580	0,829	0,946		0,852	0,948	1,012	
— 1......	0,368	0,699	0,853		0,710	0,845	0,934	
— 2......	0,134	0,559	0,754		0,559	0,736	0,850	

Les calculs sont conduits sans préciser la nature de X, ce dernier est seulement caractérisé par une intégrale coulombienne α_X différente de celle du carbone α_C de manière à ce que la différence $\alpha_X - \alpha_C$ varie entre $+2\beta$ et -2β.

On traite simultanément les cas où X porte un électron ou deux électrons π. Le tableau ci-contre donne lesdites contributions aux barrières de potentiel calculées au cours d'une substitution sur l'atome extrême opposé à X par un réactif nucléophile, radicalaire ou électrophile (elles sont exprimées en unités-β).

Le tableau permet les remarques suivantes :

1° La barrière de potentiel d'une réaction de substitution nucléophile est diminuée par l'introduction d'un substituant ou d'un hétéroatome plus électronégatif que le carbone, le phénomène est inversé dans le cas d'une substitution électrophile.

La réactivité chimique, lors d'une réaction de substitution radicalaire sur une chaîne à nombre pair d'atomes, est défavorisée par l'introduction d'un substituant ou d'un hétéroatome porteur d'un électron et d'électronégativité différente de celle du carbone; au contraire ce genre de réaction est favorisé par cette même introduction lorsque la chaîne comprend un nombre impair d'atomes.

2° D'une façon générale l'allongement de la chaîne diminue l'effet de l'hétéroatome ou du substituant.

CHIMIE ANALYTIQUE. — *L'action oxydante du vanadium pentavalent sur quelques fonctions oxygénées de la série acyclique*. Note de MM. **André Morette** et **Ghislain Gaudefroy**, présentée par M. Paul Lebeau.

Les propriétés oxydantes de la solution sulfurique d'anhydride vanadique vis-à-vis des composés organiques ont été peu fréquemment utilisées en chimie analytique. L'oxydation quantitative par ce réactif n'a fait l'objet de publications, en ce qui concerne la série acyclique, que dans le cas de l'acide oxalique et les indications en sont contradictoires; pour certains auteurs, le vanadium pentavalent ne réagit pas sur ce diacide ([1]), ([2]), cependant que pour d'autres, on peut observer une oxydation complète ([3]), ([4]), ([5]).

Nous avons, dans une première étude, fait agir, dans des conditions variables, la solution sulfurique d'anhydride vanadique sur divers monoacides et diacides acycliques et, en outre, sur le formaldéhyde et le méthanol. L'oxydant étant

(1) Syrokomskii et Klimenko, *Zavodskaya Lab.*, **7**, 1938, p. 1093.

(2) G. G. Raô et coll., *Curr. Sc.* (India), **13**, 1944, p. 180, et **18**, 1949, p. 124.

(3) Rosenheim et Friedheim, *Z. anorg. Chem.*, **1**, 1892, p. 313.

(4) Jaffe, *Chimica* (Milan), **4**, 1949, p. 307.

(5) Bobtelsky et Glasner, *J. Amer. Chem. Soc.*, **64**, 1942, p. 1462.

employé en excès, après un temps donné, le vanadium pentavalent non réduit était, dans chaque essai, dosé au moyen du sulfate ferreux ammoniacal en milieu phosphorique et en présence d'acide diphénylaminosulfonique comme indicateur redox, selon une méthode souvent usitée ([6]), ([7]).

Dans tous les cas où une réduction s'est manifestée, le vanadium pentavalent, c'est-à-dire, ici, le cation VO_2^+ est passé à l'état de cation vanadyle VO^{++} et le pouvoir oxydant s'est montré dépendre étroitement du pH du milieu.

Nous exposons nos résultats en les classant, en trois parties.

1. L'acide acétique reste inattaqué, après un temps très long, en solution SO_4H_2 9N, même à 100°; il en est également ainsi pour les acides propionique, valérianique, palmitique et stéarique. Les acides isobutyrique et oléique, par contre, dans les mêmes conditions réduisent lentement la solution vanadique.

L'acide formique est oxydé très faiblement à la température ordinaire pour la même acidité; à 100°, en 90 h et toujours pour la même acidité, on observe qu'il est transformé en anhydride carbonique dans la proportion de 68,6 %.

2. Parmi les diacides, l'acide oxalique, à la température ordinaire et en solution SO_4H_2 9N, est lentement oxydé de façon complète en anhydride carbonique; au bain-marie bouillant, l'oxydation est stœchiométrique en quelques minutes. L'acide malonique est oxydé également, dans ces dernières conditions, quoique à une vitesse moindre, tandis que l'acide succinique n'est pas attaqué.

L'acide pyruvique est très facilement oxydé; à la température ordinaire, en solution SO_4H_2 3N, il est intégralement tranformé, en moins de 30 mn, en anhydride carbonique et acide acétique, et le vanadium pentavalent initial est réduit quantitativement en vanadium tétravalent. Cette réaction peut constituer un procédé de dosage de l'acide pyruvique en présence d'autres composés non oxydables dans ces conditions.

3. Le formaldéhyde n'est oxydé que lentement à froid, même en solution SO_4H_2 9N; l'oxydation devient plus rapide à 100° et il y a formation d'acide formique; ce dernier intervient secondairement par son faible pouvoir réducteur et il en résulte que la réaction n'est pas exactement stœchiométrique.

Le méthanol a un pouvoir réducteur plus faible qne celui du formaldéhyde; aux fortes concentrations en méthanol par rapport au vanadium pentavalent, à la température ordinaire, la vitesse d'oxydation augmente tout d'abord avec l'acidité du milieu, puis passe par un maximum pour SO_4H_2 6N; pour tous les autres composés étudiés nous avons constaté que la vitesse d'oxydation croît toujours en fonction de l'acidité. A 100°, pour une acidité SO_4H_2 10,8N, la transformation en acide formique est intégrale, mais, comme précédemment,

([6]) G. A. Pevtsov, *Zavodskaya Lab.*, 7, 1938, p. 286.
([7]) L. Ducret, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 10, 1943, p. 335.

celui-ci consomme à son tour une très faible quantité de solution oxydante en supplément.

En résumé, les acides acycliques ne sont pas oxydables par la solution vanadique, sauf dans le cas de l'existence d'une chaîne ramifiée ou d'une double liaison; l'acide formique n'est oxydable qu'à température élevée et lentement. S'il y a deux fonctions oxygénées contiguës, l'oxydation est facile et quantitative. Le formaldéhyde et le méthanol sont transformés en acide formique, mais le faible pouvoir réducteur de celui-ci empêche l'oxydation de ces deux corps d'être exactement stœchiométrique; toutefois, la réduction excédentaire de la solution vanadique reste toujours peu importante et il est utile de remarquer que la formation d'acide formique, comme terme de l'oxydation par le vanadium pentavalent, montre que celle-ci est beaucoup moins brutale que l'oxydation chimique.

CHIMIE MINÉRALE. — *Préparation et propriétés de l'acétate normal de glucinium,* $Be(CH_3COO)_2$. Note de MM. **Jean Besson** et **Horst Dietrich Hardt**, présentée par M. Louis Hackspill.

On signale une nouvelle méthode de préparation de l'acétate normal de glucinium par action simultanée de l'acide acétique et du chlorure d'acétyle sur l'oxyacétate. Ses propriétés le distinguent nettement des autres acétates de la même colonne.

Quand on traite de l'oxyde ou du carbonate de glucinium par de l'acide acétique anhydre et que, après évaporation, on reprend le résidu par un solvant organique, on peut en extraire un composé blanc, bien cristallisé, contenant du glucinium et des groupes acétates. C'est l'oxyacétate $Be_4O(CH_3COO)_6$. C'est encore l'oxyacétate que l'on obtient directement par sublimation, en chauffant le même résidu vers 300° (1).

Par contre, l'acétate normal $Be(CH_3COO)_2$, correspondant aux autres acétates alcalino-terreux, ne peut être isolé. Sa seule méthode de préparation connue jusqu'ici, celle de Tanatar et Kurowsky (2), consiste à chauffer en tube scellé, pendant 4 h, à 140°, de l'oxyacétate en présence d'anhydride et d'acide acétique. La transformation n'est que partielle et l'acétate normal, qui se dépose en croûtes cristallines sur les parois du tube, doit être séparé de l'oxyacétate non transformé.

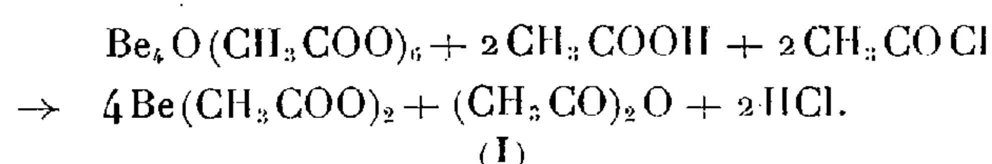
Nous avons vérifié, d'autre part, confirmant ainsi certains résultats déjà connus (3), que, même dissous dans l'acide acétique anhydre, dans

(1) J. Besson et H. D. Hardt, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 19, 1952, p. 417; H. D. Hardt et H. Hendus, *Z. anorg. Chem.*, 270, 1952, p. 298.

(2) *J. Russ. Ges. Chem.*, 36, 1904, p. 82 et 39, 1907, p. 937.

(3) *Gmelins Handbuch der anorg. Chemie*, 8 Aufl., Berlin, 1930, Syst. n° 26.

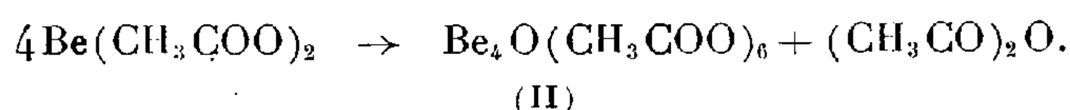
l'anhydride acétique ou dans le chlorure d'acétyle, l'oxyacétate recristallise de ces solvants sans modification. Mais, si l'on traite à l'ébullition une solution d'oxyacétate dans l'acide acétique absolu par le chlorure d'acétyle, on obtient très rapidement la précipitation d'un produit blanc, cristallin qui, étudié par analyse chimique et aux rayons X (spectres de Debye-Scherrer), se révèle identique à l'acétate normal de Tanatar. On obtient le même résultat en traitant par l'acide acétique une solution d'oxyacétate dans le chlorure d'acétyle. La présence simultanée d'acide et de chlorure d'acide est donc indispensable. Le rendement par rapport au glucinium est voisin de 100 %. D'autre part, il se dégage HCl et nous avons mis en évidence la formation d'anhydride acétique. On peut donc formuler la réaction de la façon suivante :



$$Be_4O(CH_3COO)_6 + 2CH_3COOH + 2CH_3COCl \rightarrow 4Be(CH_3COO)_2 + (CH_3CO)_2O + 2HCl. \quad (I)$$

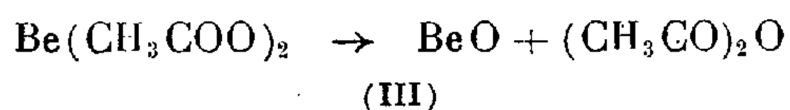
Cette méthode représente évidemment, par rapport à celle de Tanatar, une simplification considérable. Elle donne en outre un bien meilleur rendement.

La décomposition thermique de l'acétate normal ainsi préparé a été étudiée à la thermobalance de Chevenard. Elle se produit lentement (plusieurs heures) entre 60 et 100°, rapidement (quelques minutes) à 150-180°. Il se forme en principe de l'oxyacétate, qui peut ultérieurement se sublimer :



$$4Be(CH_3COO)_2 \rightarrow Be_4O(CH_3COO)_6 + (CH_3CO)_2O. \quad (II)$$

Cependant, et surtout si la chauffe est rapide, il se superpose à la réaction (II) une autre décomposition :



$$Be(CH_3COO)_2 \rightarrow BeO + (CH_3CO)_2O \quad (III)$$

et on obtient toujours un résidu plus ou moins important d'oxyde. Il est intéressant de comparer ces réactions à celle données par les autres acétates alcalino-terreux et notamment celui de calcium, qui, on le sait, donne par chauffage le carbonate avec dégagement d'acétone. La réaction (III) pourrait, d'autre part, fournir une explication du pouvoir catalytique de BeO dans l'estérification des acides et alcools supérieurs de la série grasse (4). Vers 300°, en effet, le sel normal qui pourrait se former

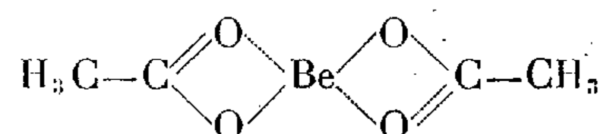
(4) O. Hauser et A. Klotz, *Chem. Ztg.*, 15, 1913, p. 146.

d'abord, est susceptible de se décomposer en donnant l'anhydride correspondant.

La solubilité de l'acétate normal, comparée à celle de l'oxyacétate, présente également des caractères particuliers. Il est plus rapidement mis en solution sous forme ionique par l'eau bouillante que l'oxyacétate. Il est également soluble à chaud dans la pyridine, mais, quelle que soit la pureté de celle-ci (moins de 0,03 % d'eau), c'est l'oxyacétate qui cristallise par refroidissement en octaèdres bien formés, puis, par addition d'un excès de pyridine, forme un complexe de formule $Be_4O(CH_3COO)_6$, 6 Py, sur lequel nous reviendrons par ailleurs.

Par contre, mis à part l'eau et la pyridine, l'acétate normal est insoluble dans tous les autres solvants usuels, qui dissolvent bien l'oxyacétate, en particulier dans l'alcool absolu, contrairement à une affirmation de Steinmetz ([5]).

Il n'a pas été possible, jusqu'ici, d'obtenir des cristaux de taille suffisante pour en permettre une détermination de structure. Mais il est naturel d'admettre que cette structure respecte la tétra coordinence du glucinium et de représenter la molécule d'acétate normal par la formule développée;



Au total les propriétés des acétates de glucinium fournissent un nouvel exemple du comportement toujours particulier du premier élément de chaque colonne, comportement rendu ici encore plus spécial par l'extrême petitesse de l'ion Be^{++}.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Observations aux rayons X de l'évolution d'une solution solide cuivre-zinc depuis l'état faiblement déformé jusqu'à l'état polygonisé.* Note (*) de Mme **Adrienne R. Weill**, présentée par M. Pierre Chevenard.

L'étude en diagrammes de retour, focalisés ou non, des éprouvettes de laiton à 35% de zinc examinées au microscope par Pierre A. Jacquet confirme en le précisant le mécanisme de la polygonisation de la solution solide. On reconnaît, par l'aspect des réflexions, les modes de cristallisation précédant la polygonisation.

On a examiné après faible déformation et au cours de traitements thermiques étagés les éprouvettes de laiton α 65/35 étudiées au microscope par Pierre A. Jacquet ([1]).

([5]) *Z. anorg. Chem.*, 54, 1907, p. 217.

(*) Séance du 23 novembre 1953.

([1]) *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 1248 et 1332.

Sur l'échantillon massif on a pratiqué des examens par diffraction de rayons X en retour, avec ou sans focalisation. Une première série de diagrammes a permis de repérer l'aspect des taches du réseau : 1° non déformé (tête de l'éprouvette); 2° très faiblement écroui (région du congé); ou 3° moins faiblement (centre de l'éprouvette). Enfin l'étude d'un échantillon fortement polygonisé (recuit de 2 h à 600° après faible déformation) a montré qu'alors la presque totalité des taches sont subdivisées en éléments fins. Un diagramme focalisé pris avec un foyer linéaire permet l'analyse des taches : on peut compter parfois plus de 20 éléments de polygonisation faiblement désorientés (*fig.* 1).

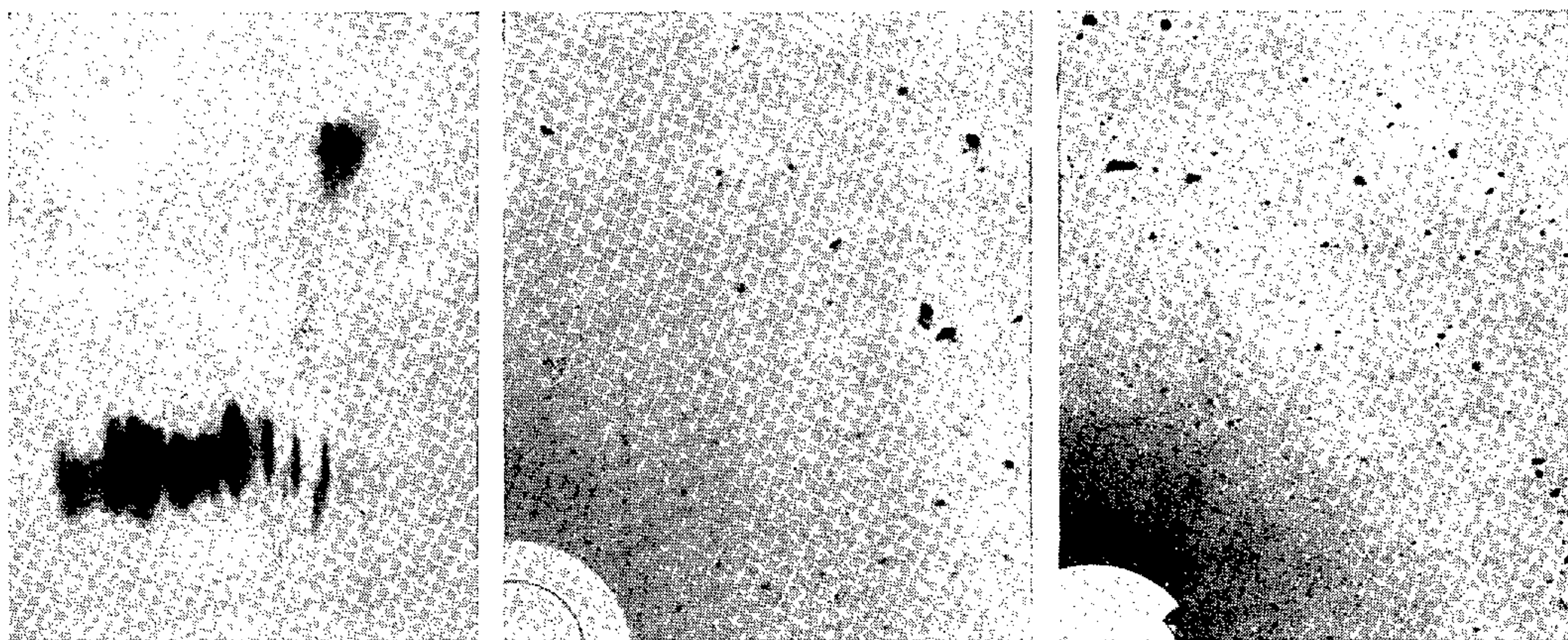


Fig. 1. Fig. 2. Fig. 3.

Fig. 1. — Échantillon fortement polygonisé. Agrandissement d'une tache (foyer bilinéaire Rad. Co).
Fig. 2. — Région très faiblement déformée de l'éprouvette avant traitement thermique (Rad. Cu).
Fig. 3. — Même région de l'échantillon après 14 heures de traitement à 200° (Rad. Cu).

Le traitement de 14 h à 200° a pour effet d'augmenter le nombre des réflexions, soit sur les anneaux Debye-Scherrer, soit en Laue. L'effet est particulièrement frappant dans les régions très faiblement écrouies (*fig.* 2 et 3). En l'absence de recristallisation, cette évolution ne peut s'expliquer que par une mise en mouvement des dislocations créées lors de la déformation préalable et bloquées dans les glissements [2].

La subdivision des taches est visible à partir d'un recuit de 1 h à 400°, mais chaque élément en est encore flou. En prolongeant ce recuit, ou en portant l'échantillon pendant 3 h à 500°, on accentue l'effet : la fragmentation gagne un plus grand nombre de taches et celles-ci perdent leur allongement radial au bénéfice de leur extension périphérique.

Si l'échantillon est porté à 600° on retrouve sur les clichés l'aspect carac-

---

([2]) N. F. Mott, *Phil. Mag.*, 43, 1952, p. 1151, et 44, 1953, p. 741.

téristique de la polygonisation : les taches sont analogues à celles de l'échantillon type (*fig.* 1).

On peut donc discerner trois stades successifs au cours des traitements étagés amenant la polygonisation : 1° mise en mouvement des dislocations bloquées; 2° évolution du réseau avec annulation d'un certain nombre de dislocations de signes contraires; 3° réorganisation du réseau en petits domaines bien cristallisés faiblement désorientés les uns par rapport aux autres.

Ces résultats sont en bon accord avec ceux des examens micrographiques ([1]), on précisera dans une publication ultérieure la corrélation que l'on est en droit d'établir.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude de l'addition diénique du cyclopentadiène aux acides benzoylacrylique et cinnamique.* Note (*) de MM. **Max Mousseron**, **François Winternitz** et **Georges Rouzier**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les synthèses étudiées ont apporté une confirmation de la première et de la deuxième règle d'Alder concernant respectivement le « schéma d'orientation générale » et le principe de la conservation de la configuration du philodiène ([1]).

La condensation du cyclopentadiène avec l'acide benzoylacrylique *trans*, dans le benzène et à la température ambiante, conduit à un mélange d'acides benzoyl-2 endométhylène-3.6 cyclohexène-4 carboxyliques, avec un rendement de 92 %. La séparation des deux isomères prévus, endo-*trans* et exo-*trans* (I et II), a été réalisée d'après le schéma de recristallisations en triangle avec un mélange de benzène-ligroïne-éther. On isole ainsi l'acide endo-*trans*, F 136-137° [sel de S-benzylisothiouronium (S. B. T.), F 128-129°] et l'acide exo-*trans*, F 123-124° (S. B. T., F 147-148°), avec prédominance de ce dernier (60 %), proportion établie après étude de la courbe de fusion du mélange de ces deux acides et à l'aide de réactions vérifiant les configurations attribuées. Soulignons que la formation préférentielle de l'isomère exo-*trans* peut être prévue par construction à l'échelle du schéma d'orientation d'Alder ([2]).

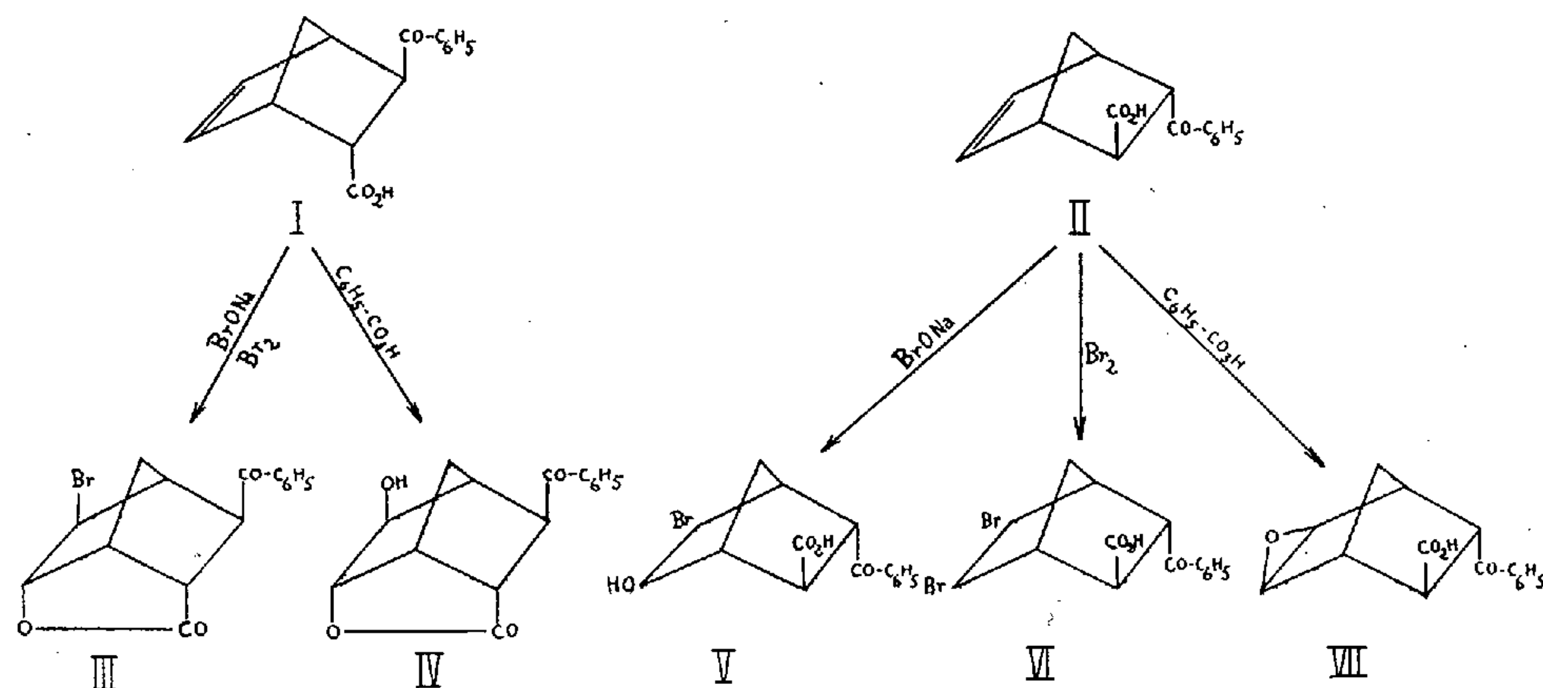
L'action du brome en solution chloroformique ou de l'hypobromite de sodium sur l'isomère supposé endo-*trans* conduit à une bromolactone (III), F 172-173°. D'autre part, en faisant réagir l'acide perbenzoïque sur l'ester méthylique (diazométhane) du même acide et après hydrolyse de l'époxyde intermédiaire, on obtient une lactone-alcool, F 158-159° (IV).

(*) Séance du 23 novembre 1953.

([1]) Alder, *Ann. Chem.*, 571, 1951, p. 157.

([2]) E. W. Butz et L. W. Butz, *J. Org. Chem.*, 7, 1942, p. 199.

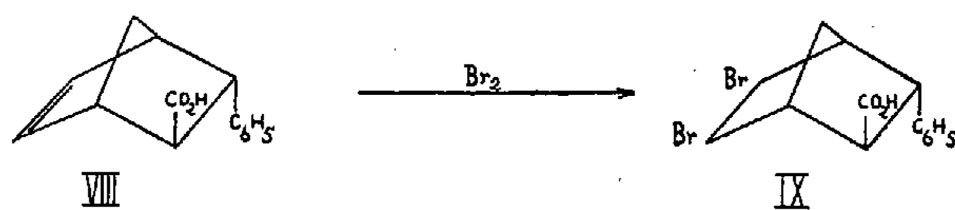
La formation de ces deux lactones indique bien la position endo de la fonction acide [3]. Les mêmes réactions effectuées sur l'isomère exo-*trans* conduisent soit à une bromhydrine (V), F 167-168°, soit à un dérivé dibromé (VI) (amorphe, F 70-74°) ou encore à un acide portant une fonction époxyde (VII).



L'action du brome en solution chloroformique sur le mélange brut de la condensation diénique fournit effectivement 40 % de bromolactone (III) et 60 % de dibromoacide (VI).

L'hydrogénation, par le charbon palladié à 10 %, des deux isomères mène aux acides benzoyl-2 endométhylène-3.6 cyclohexylcarboxyliques endo-*trans*, F 153-154° (S. B. T., F 134-135°) et exo-*trans*, F 178-179°, (S. B. T., F 146-147°).

Enfin, la réduction par l'alliage Raney en milieu alcalin [4] conduit pour les deux isomères saturés précédents aux alcools secondaires correspondants, endo-*trans*, F 212-213° et exo-*trans*, F 199-200°, présentant toujours une fonction acide non lactonisée indiquant, une fois de plus, la position *trans* des deux groupements benzoyle et carboxyle.



La condensation de l'acide cinnamique et du cyclopentadiène, dans le xylène à 170° en tube scellé, engendre un seul acide phényl-2 endométhylène-3.6 cyclohexène-4 carboxylique (VIII), F 102-104° (S. B. T.,

---

[3] ALDER et STEIN, *Ann. Chem.*, 504, 1933, p. 216.

[4] PAPA, SCHWENCK et WHITMAN, *J. Org. Chem.*, 7, 1942, p. 587.

F 131-131,5°). La formation exclusive de cet acide de configuration exo-*trans* vérifie également la prévision de sa constitution déduite du « schéma d'orientation », le rapprochement du noyau aromatique accentuant l'accumulation des doubles liaisons dans la position exo.

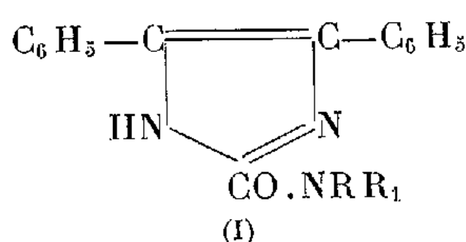
Cette configuration a été établie par action du brome en milieu chloroformique sur l'acide (VIII) conduisant uniquement à un dibromoacide (IX) (amorphe, F 55-60°).

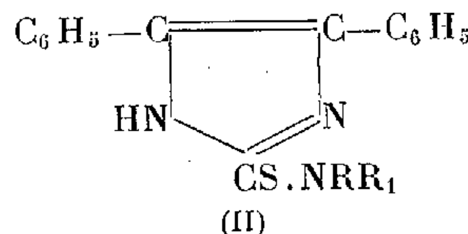
L'hydrogénation catalytique de l'acide (VIII) conduit à l'acide phényl-2 endométhylène-3.6 cyclohexylcarboxylique, F 133-135° (S.B.T., F 144-145°).

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action de l'iode sur les composés organiques (diphénylhydantoïne et diphénylthiohydantoïne).* Note (*) de M. **Pierre Chabrier**, Mme **Germaine Thuillier** et Mlle **Klaudia Smarzewska**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les auteurs décrivent un cas de désulfuration par l'iode conduisant à l'obtention de guanidines cycliques.

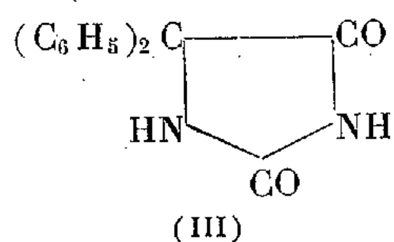
Dans une récente Note (1), nous avons décrit l'action de l'iode sur la diphénylglyoxalone et sur la diphénylthioglyoxalone en milieu alcoolique, en présence d'amines secondaires. On obtient selon le cas des dérivés des isoamides (I) ou des isothiamides (II)

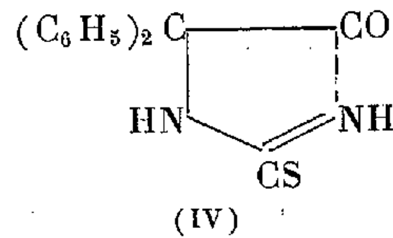




Ce type de réaction est un exemple de déshydrogénation avec réajustement au dépens des amines existant dans le milieu.

Dans cette Note, nous étudierons l'action de l'iode agissant dans les mêmes conditions que dans l'exemple précédent sur la diphénylhydantoïne (III) et sur la diphénylthiohydantoïne (IV)



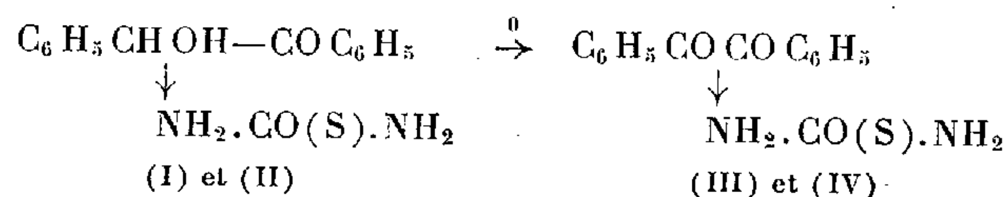


On observe que les composés (I) et (III), d'une part et (II) et (IV), d'autre

(*) Séance du 30 novembre 1953.

(1) *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 929.

part présentent certaines analogies et ne diffèrent que par leur degré d'oxydation.

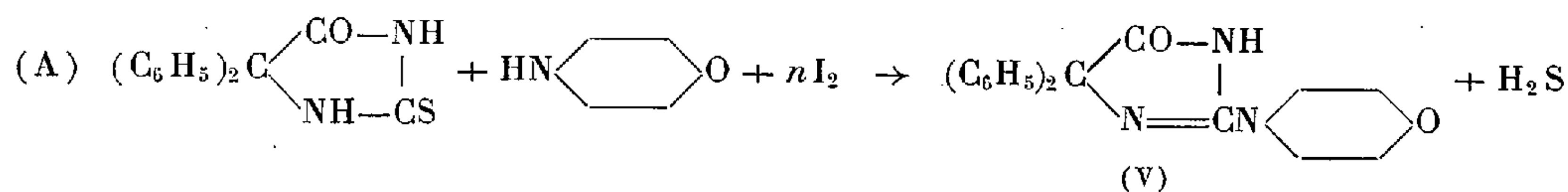


Si l'on ajoute une solution alcoolique d'iode à une solution alcoolique de diphénylhydantoïne renfermant un excès d'une amine secondaire (telle que la morpholine), aucune réaction n'a lieu. On sépare quantitativement la diphénylhydantoïne engagée, et l'iode transforme partiellement la morpholine en iodhydrate de N-iodomorpholine O<>NI.HI.

Si l'on ajoute une solution alcoolique d'iode à une solution de diphénylthiohydantoïne renfermant un excès de morpholine, on observe la décoloration progressive de la solution iodée. On chauffe 3-4 heures à reflux le mélange, et sépare par filtration le précipité formé, que l'on lave à l'eau chaude et recristallise dans l'acide acétique glacial. Le composé obtenu fond à 317° au bloc Maquenne. Il se présente sous forme de cristaux blancs, insolubles dans l'eau, les acides et les alcalis dilués, peu solubles à froid dans les solvants organiques. Il ne renferme pas de soufre, et il est remarquablement résistant à l'action hydrolysante des acides et des alcalis.

Les résultats de son analyse élémentaire conduisent à lui assigner la formule (V).

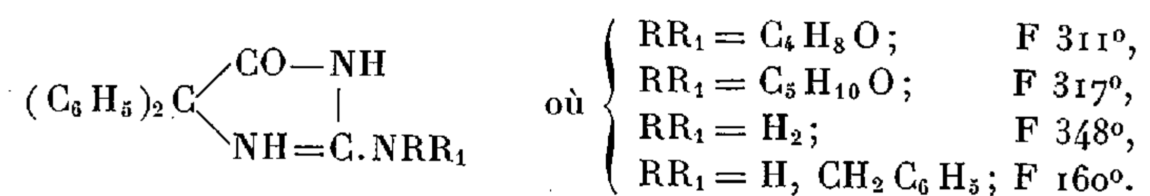
La réaction peut s'écrire suivant l'équation (A)



L'hydrogène sulfuré n'apparaît pas au cours de la réaction, étant oxydé par l'iode. Le rendement est de 65 % par rapport à la diphénylthiohydantoïne engagée pour $n = 3$.

Cette même réaction s'effectue en présence d'ammoniac ou d'amines primaires (benzylamine) et secondaires (morpholine, pipéridine). En présence d'amines tertiaires (pyridine), on n'observe pas de réaction.

Composés nouveaux préparés :

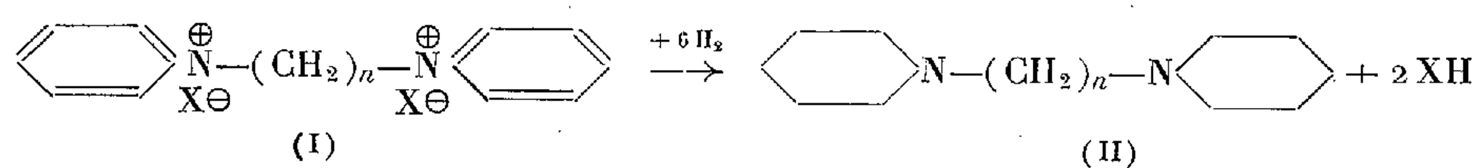


où $RR_1 = C_4H_8O$; F 311°,
$RR_1 = C_5H_{10}O$; F 317°,
$RR_1 = H_2$; F 348°,
$RR_1 = H, CH_2C_6H_5$; F 160°.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Hydrogénation catalytique de quelques sels de* bis-*pyridiniums quaternaires; appréciation analytique de la marche de la réaction.* Note de MM. **Jean-Albert Gautier, Roland Epsztein** et **Martin Olomucki**, transmise par M. Marcel Delépine.

L'hydrogénation catalytique des sels de *bis*-pyridiniums au moyen du Pt d'Adams les transforme quantitativement en sels des *bis*-pipéridines correspondantes. La conversion de chaque fonction pyridinium en cycle pipéridique se traduit sur le plan ionique par la naissance d'un proton ; on peut donc contrôler le cours de la réaction à l'aide d'une simple acidimétrie.

Les sels de *bis*-pyridiniums quaternaires ont fait l'objet au cours des années dernières d'une étude systématique dans le laboratoire de J.-A. Gautier, et les termes les plus simples de cette série, répondant à la formule générale (I), ont été décrits en 1945 dans la thèse de E. Leroi (1). A l'occasion des recherches sur la fonction ammonium quaternaire poursuivies par Marszak et collaborateurs, il est apparu intéressant de tenter le passage des *bis*-pyridiniums aux *bis*-pipéridines (II) au moyen de l'hydrogénation catalytique.



La technique au Pt d'Adams s'est révélée parfaitement convenable; elle conduit au rendement théorique aux température et pression ordinaires : l'absorption de $6H_2$ est régulière et la courbe ne s'infléchit qu'au niveau de la sixième molécule de gaz.

Nous avons soumis à ce mode opératoire des dibromures de NN' polyméthylène-*bis*-pyridiniums (I, X = Br, $n = 3$, 4, 5 et 6) qui ont été convertis en dibromhydrates des bases *bis*-pipéridiques (II). Nous opérons sur 0,0025 mol de sel, dissous dans l'éthanol à 97°, et que nous soumettons à l'agitation avec le catalyseur au Pt; lorsque l'absorption est terminée on filtre le catalyseur, chasse le solvant et recristallise de l'alcool le dibromhydrate solide. Outre leur analyse, la constitution des dibromhydrates de bases pipéridiques a été vérifiée comme suit :

1° la base correspondant au terme $n = 3$ a été synthétisée par la méthode de Töhl (2) et convertie en un dibromhydrate qui s'est montré identique au sel obtenu par hydrogénation du dibromure de triméthylène-*bis*-pyridinium (I, $n = 3$).

2° le dibromhydrate résultant de l'hydrogénation du sel de tétraméthylène-*bis*-pyridinium (I, $n = 4$) a été décomposé par la soude : la base libérée pré-

(1) *Thèse Pharm. État*, Paris, 1945.

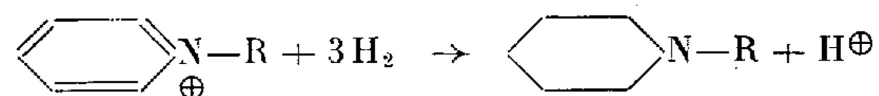
(2) *Ber.*, 28, 1895, p. 2217.

sente les mêmes constantes et forme le même dipicrate que le dipipéridinobutane (II, $n = 4$) décrit dans la littérature ([2]).

Les quatre dibromhydrates ainsi préparés constituent des cristaux solubles dans l'eau présentant les constantes suivantes : $n = 3$: F 277-282°; $n=4$: F 300-305°; $n = 5$: F 235-240°; $n = 6$: F 260-265°. Les bases correspondantes sont déjà connues et ont été décrites ([2]), ([3]), ([4]).

L'hydrogénation peut être réalisée aussi au moyen du nickel de Raney, mais dans ce cas l'absorption du gaz est légèrement déficitaire et les sels obtenus plus difficiles à purifier (traces de Ni). Il apparaît donc que la technique au Pt d'Adams peut être retenue comme avantageuse pour la transformation des *bis*-pyridiniums en *bis*-pipéridines. Il y a lieu de souligner que si l'hydrogénation catalytique a déjà été appliquée à certains pyridiniums, les méthodes proposées requièrent en général des températures et pressions plus ou moins élevées.

Enfin, il n'est pas sans intérêt de signaler que la marche de l'hydrogénation peut être suivie aisément par une simple titrimétrie; le procédé applique les modalités particulières de l'acidimétrie en solvants organiques, sur lesquelles l'un de nous a récemment attiré l'attention ([5]) et qui avaient déjà servi dans l'étude de l'hydrogénolyse de certains ammoniums ([6]). En effet, l'hydrogénation du noyau pyridinium en cycle pipéridique se traduit par la libération d'un élément d'acidité : des six atomes d'hydrogène consommés, cinq sont fixés à l'état covalent, mais le sixième *s'ionise en proton*



formant une molécule d'acide avec l'anion du pyridinium. Effectivemment, tandis que le bromure de pyridinium initial, sel d'acide fort et de base forte, se comporte comme neutre, la bromhydrate de la base pipéridique qui prend naissance, sel de base plus faible, acquiert en milieu alcoolique (peu ionisant) une réaction acide et *peut être dosé comme un acide libre* (soude alcoolique et phénolphtaléine). De fait, on observe l'acidification progressive de la liqueur et la courbe de l'acidité croissante est superposable à la courbe d'hydrogénation. On peut même, pour confirmation, doser par alcalimétrie avec un indicateur approprié la base pipéridique libérée du bromhydrate; il suffit en pratique d'ajouter à la liqueur issue du dosage acidimétrique précédent, du bleu de bromophénol et éventuellement de diluer avec de l'eau pour rendre le solvant plus ionisant.

([3]) von Braun, Kuhn et Goll, *Ber.*, 59, 1926, p. 2337.

([4]) von Braun, *Ber.*, 43, 1910, p. 2862.

([5]) J. A. Gautier, *Ann. Chim. Anal.*, 35, 1953, p. 31.

([6]) R. Epsztein, M. Olomucki et I. Marszak, *Bull. Soc. Chim.*, 1952, p. 777.

Nous tentons présentement d'utiliser ce procédé analytique dans l'étude de l'hydrogénation sélective du noyau pyridinium.

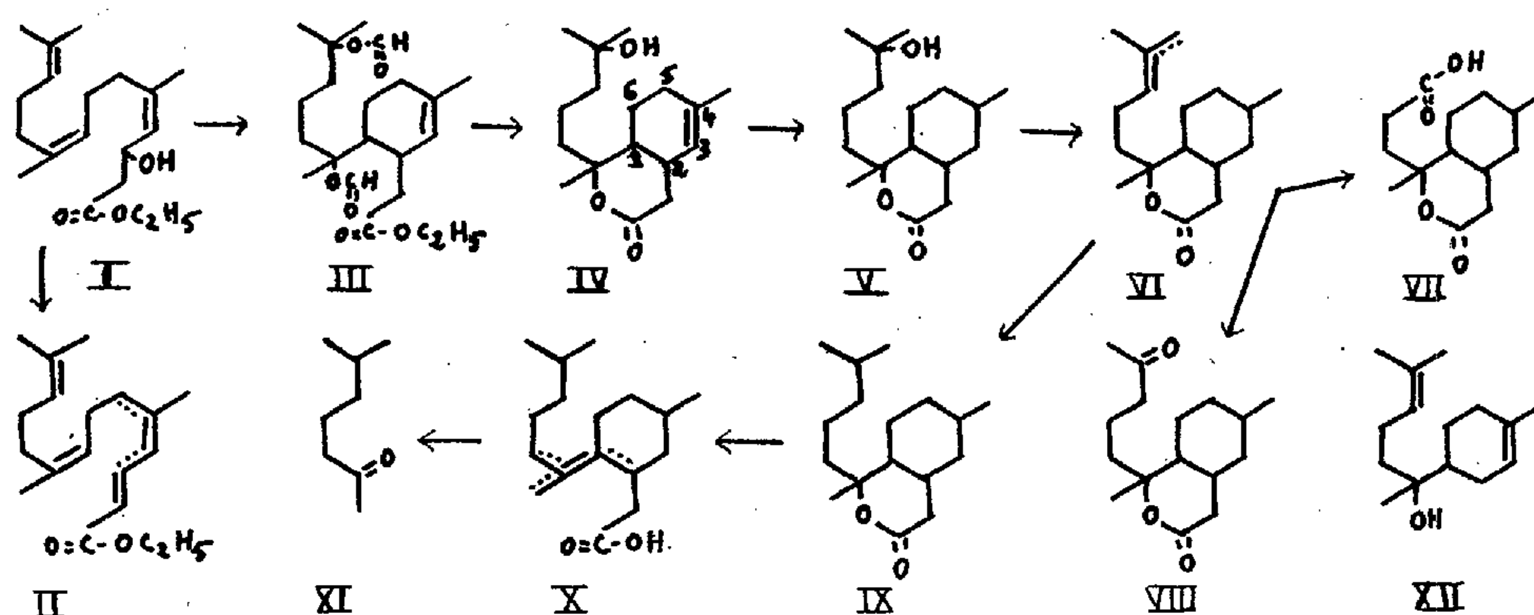
CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la cyclisation du β-hydroxy-farnésylacétate d'éthyle. II. Structure d'une hydroxy-lactone* $C_{17}H_{28}O_3$, F 116° (1), (2). Note de Mme **Cécile Collin-Asselineau**, présentée par M. Jacques Duclaux.

L'un des produits de la cyclisation du β-hydroxy-farnésylacétate d'éthyle est une hydroxy-lactone F 116° (IV). La formule (V) est démontrée pour son produit d'hydrogénation. La position de la double liaison dans la lactone (IV) est discutée.

La condensation du farnésal avec le bromacétate d'éthyle, selon Réformatzky, fournit l'ester hydroxylé $C_{19}H_{32}O_3$ (I) (2) ou le mélange de (I) et de ses produits de déshydratation $C_{19}H_{30}O_2$ (II), suivant que la réaction est effectuée en solution éthérée diluée (3), ou en solution benzénique concentrée. La distillation de (I) sur l'acide naphtalène-sulfonique fournit le mélange (II) (spectre U.V. du mélange : λ_{max} 235 mμ, ε = 14.500; λ_{max} 278 mμ, ε = 9.500; trouvé %, C 78,39; H 10,41; calculé %, pour $C_{19}H_{30}O_2$: C 78,57; H 10,41).

Le traitement, par l'acide formique concentré à 80°, du β-hydroxy-farnésylacétate (I) (4), suivi de saponification, conduit à un mélange de lactones (Rdt 90 %), d'où on sépare par cristallisation une lactone F 116° (Rdt 15 %), à laquelle nous attribuons la formule (IV) :

Les résultats analytiques sont en accord avec la formule $C_{17}H_{28}O_3$: trouvé %, C 72,74; H 10,21; H mobile : 0,38; P. M. (Rast) 245; calculé % C 72,62; H 10,06; H mobile 0,34; P. M. 262.



(1) XVIe communication sur la chimie de l'ambre gris; XVe comm., *voir* (2).

(2) Partie I : C. Collin-Asselineau, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 634.

(3) M. Stoll, *Helv. Chim. Acta*, 34, 1951, p. 678.

(4) Une lactone bicyclique F 125°, décrite antérieurement, (2) provient exclusivement de la cyclisation d'esters déshydratés (II).

La fonction lactone, dont la présence ressort des indices d'acidité (o) et de saponification (140) est une δ-lactone d'après son spectre I. R. (bande à 5,84 μ). L'hydroxyle est mis en évidence par le dosage selon Zérévitinoff, par le spectre I. R. (bande à 2,87 μ) et par la déshydratation en une lactone insaturée $C_{17}H_{26}O_2$: $É_{0,1}$ 120° (5); trouvé %, C 78,02; H 10,03; calculé %, C 77,82; H 10,00. La présence d'une double liaison dans la lactone F 116° (IV) ressort de l'oxydation perbenzoïque ($É_{0,1}$ 180°; trouvé %, C 68,93; H 9,41; calculé %, $C_{17}H_{28}O_4$; C 68,89; H 9,52) et de l'hydrogénation catalytique en une hydroxylactone saturée $C_{17}H_{30}O_3$ (V) ($É_{0,1}$ 150°; d_4^{22} 1,032; n_D^{22} 1,4937; R. M. 79,58; trouvé %, C 72,28; H 10,61; calculé R. M. 79,48; C 72,30; H 10,71). Le spectre I. R. de la lactone F 116° montre une bande à 12,42 μ, attribuable à une double liaison trisubstituée. L'ozonisation n'engendre aucun produit volatil. L'oxydation permanganique en milieu neutre (neutralité du milieu réactionnel assurée par addition d'amberlite IRC 50 (6) donne un acide-lactone qui possède un groupement $—CO—CH_3$ révélé par le test au bromoforme, et dont le spectre U. V. ne présente aucun maximum entre 217 et 300 mμ. Ceci fixe la position de la double liaison dans la lactone (IV), soit en 3-4, soit en 4-5; si la double liaison était en 2-3, le produit d'oxydation en milieu neutre devrait présenter le spectre U. V. caractéristique des β-céto-esters.

La lactone saturée (V) fournit un acétate $É_{0,1}$ 150° (trouvé % : C 70,41, H 9,87; calculé pour $C_{19}H_{32}O_4$: C 70,33, H 9,94) dont la pyrolyse conduit au mélange (VI), $É_{0,1}$ 160°; d_4^{22} 0,993; n_D^{22} 1,4953; R. M. 77,59 [trouvé % : C 77,48; H 10,59; calculé pour $C_{17}H_{28}O_2$ (une double liaison) R. M. 77,49, C 77,22, H 10,67]. L'oxydation chromique de (VI) donne un acide (VII), purifié par l'intermédiaire de son ester méthylique ($É_{0,1}$ 160°, trouvé % : C 67,30, H 9,05; calculé pour $C_{15}H_{24}O_4$: C 67,13, H 9, 02) et une méthylcétone (VIII) (test au bromoforme positif) $É_{0,1}$ 150° (trouvé % : C 72,21, H 9,92; calculé pour $C_{16}H_{26}O_3$: C 72,14, H 9,84), semi-carbazone F 162° (trouvé % : C 62,96, H 9,03, N 13,20; calculé pour $C_{17}H_{29}O_3N_3$: C 63,13, H 9,04, N 12,99).

L'hydrogénation catalytique de (VI) fournit une lactone saturée (IX) $E_{0,1}$ 160° (d_4^{22} 0,978; n_D^{22} 1,4832; R. M. 77,82; trouvé % : C 76,38; H 11,28; calculé pour $C_{17}H_{30}O_2$: R. M. 77,96; C 76,65; H 11,35). Par traitement de (IX) par le méthanol sulfurique, suivi de saponification, on obtient un mélange d'acides insaturés (X), dont *les produits d'oxydation chromique contiennent de la méthyl-6 heptanone*-2 (XI), identifiée par comparaison de sa semi-carbazone F 156° avec un échantillon authentique (trouvé % : C 58,60; H 10,30; N 22,50; calculé pour $C_9H_{19}ON_3$: C 58,34; H 10,34; N 22,68).

---

(5) Les températures indiquées sont celles du bain d'air.

(6) H. Beinert, S. W. von Korff, D. E. Green, D. A. Bruyske, R. E. Handschumacher, H. Higgings et F. M. Strong, *J. Biol. Chem.*, 200, 1953, p. 385.

L'obtention de la lactone (IV) à partir du β-hydroxy-farnésylacétate (I) est à rapprocher de l'obtention du formiate de l'α-bisabolol (XII) à partir du farnésol ([7]), ainsi que de la cyclisation du linalol en α-terpinéol pour laquelle Eschenmoser ([8]) suppose l'intervention d'un mécanisme S_{N_2} interne en se basant sur la conservation de l'activité optique. D'autre part, la fixation d'acide formique sur une double liaison est un fait connu ([9]). Il est donc à présumer que la cyclisation du β-hydroxy-farnésylacétate d'éthyle fournit d'abord un diformiate (III), que la saponification transforme en hydroxy-lactone F 116° (IV).

CHIMIE APPLIQUÉE. — *Sur la stabilité, en solution dans l'acétone, du complexe* ($NaI, 3CH_3—CO—CH_3$). Note (*) de M. **Werner Rosenthal**, présentée par M. Louis Hackspill.

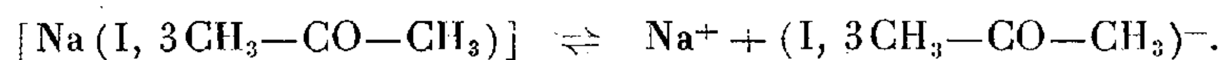
Le triacétonate d'iodure de sodium ($INa, 3CH_3—CO—CH_3$) est moins stable en solution acétonique que le dérivé (INa, 3DMF) dans la diméthylformamide (DMF). Il a été montré, à l'aide d'échangeurs d'anions, qu'il est partiellement ionisé, et accessoirement, que l'échangeur d'anions ne catalyse une condensation de l'acétone qu'en présence d'humidité.

L'étude de la solubilité de l'acétylène dans des solutions d'iodure de sodium ([1]) a montré une différence de comportement entre le cas de l'acétone et celui de la diméthylformamide (DMF). Pour expliquer cette différence, nous avons été conduit à envisager, dans le cas de l'acétone, la possibilité d'une dissociation partielle, en solution, du triacétonate, et dissolution de C_2H_2 dans l'acétone ainsi libérée.

La dissociation correspondrait à l'équilibre :

1° $NaI, 3CH_3—CO—CH_3 \rightleftharpoons NaI + 3CH_3—CO—CH_3$ et présence dans la solution d'ions Na^+ et I^-.

2° On peut aussi penser à l'existence en solution d'un complexe ionisable.



$$[Na(I, 3CH_3—CO—CH_3)] \rightleftharpoons Na^+ + (I, 3CH_3—CO—CH_3)^-.$$

L'existence du premier de ces équilibres est démontrée par les essais suivants :

a. Électrolyse des solutions : il y a libération d'iode à l'anode et formation de soude à la cathode ; l'électrolyse porte sur NaI

b. action, sur les solutions, des solvants organiques (éther, chloroforme, C_6H_6) qui précipitent l'iodure de sodium ;

([7]) L. Ruzicka et E. Capato, *Helv. Chim. Acta*, 8, 1925, p. 259.

([8]) *Thèse E. T. H.*, Zurich, 1952, p. 7.

([9]) *Voir* par exemple G. Bouchardat et J. Lafond, *Comptes rendus*, 102, 1886, p. 1555.

(*) Séance du 30 novembre 1953.

([1]) A. Maillard et W. Rosenthal, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 2346.

c. réaction des bromures d'alcoyle [réaction de Finkelstein ([2])] qui conduit à une précipitation de NaBr avec formation d'iodure d'alcoyle.

(Avec la solution de NaI dans la DMF, les solvants précipitent le complexe et non l'iodure de sodium et la réaction de Finkelstein est négative, c'est-à-dire qu'il n'y a pas formation de bromure de sodium, ni d'iodure d'alcoyle.)

Pour vérifier l'existence du deuxième équilibre nous avons fait appel aux échangeurs d'ions.

L'opération a été réalisée sur une solution de NaI dans l'acétone, d'une part à 20° où le complexe existe, d'autre part à 30° où le complexe n'existe plus (limite d'existence 25°,7) ([3]), ([4]).

Une quantité déterminée d'échangeur d'anions ([5]) a été mise en contact, pendant 6 h, avec la solution à ces deux températures. Dans les deux cas on a déterminé la concentration en NaI des solutions, après séparation de l'échangeur. Normalement, qu'il y ait complexe ou non, la même quantité d'iode doit être éliminée, mais, si le complexe existe en solution sous la forme [(3 acétones, I)Na] l'iode doit entraîner une quantité d'acétone correspondante à 3 mol d'acétone par atome d'iode (anion : 3 acétones, I).

La solution doit s'appauvrir en acétone, autrement dit, sa concentration en NaI doit être plus élevée, dans le cas de l'essai à 20° que dans celui à 30°.

Les essais ont porté sur une solution de densité 0,927 à 20° (14,47 g de NaI % g de solution). Les valeurs suivantes pour la densité finale, mesurée à 20°, ont été enregistrées :

Pour la solution traitée à 20° : 0,917;

Pour la solution traitée à 30° : 0,910.

Ce résultat semble donc en accord avec l'existence en solution du complexe [Na (I, 3 acétones)] mais il restait à vérifier que de l'acétone, elle-même, n'est pas fixée sur l'échangeur d'ion par condensation, possibilité niée par Astle et Zaslowsky ([6]) parce que la déacédite ne serait pas une base assez forte pour catalyser cette condensation. Cette vérification a été faite de la manière suivante : la résine a été placée en contact à 20° et à 30° :

1° avec de l'acétone humide;

2° avec de l'acétone anhydre.

Après 3 jours de contact, les échantillons ont été portés à l'étuve, à 125°, jusqu'à constance de poids. Il n'y a eu d'augmentation permanente que dans le cas de l'acétone humide, comme le montrent les nombres suivants exprimant les augmentations de poids en grammes par gramme de résine.

([2]) *Ber. Deutsch. Chem. Ges.*, 43, 1910, p. 1528.

([3]) SHIPSEY et WERNER, *J. Chem. Soc.*, 103, 1913, p. 1255.

([4]) MACY et THOMAS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 48, 1926, p. 1547.

([5]) Déacidité 249 de Philips et Pain.

([6]) *Ind. Eng. Chem.*, 44, 1952, p. 2867,

	Augmentation de poids	
	à 20°.	à 30°
1° Acétone avec eau (traces)..	0,0301	0,0637
2° Acétone sans eau	0,00	0,00

Le produit de condensation est énergiquement retenu sur la résine, car un chauffage à 160° pendant 2 h 30 mn n'en a éliminé qu'une infime partie, et au-dessus de cette température, la résine elle-même, risque de se décomposer. L'acétone dont nous nous sommes servi pour nos mesures de solubilité et d'échange d'ion étant le même que celui des essais en absence d'eau, nous pouvons conclure que le composé NaI, 3 acétones existe en solution, qu'il y est au moins partiellement ionisé en Na^+ et $(I, 3CH_3COCH_3)^-$. On est donc en droit de conclure que les deux équilibres mentionnés plus haut, existent bien dans la solution acétonique d'iodure de sodium.

GÉOLOGIE. — *Découverte d'une* tillite *antécambrienne près de Caen.* Note de MM. **Louis Dangeard** et **Maurice Graindor**, présentée par M. Charles Jacob.

En 1950, Eugène Wegmann et nous-mêmes ([1]) avons attiré l'attention sur les caractères aberrants de la formation antécambrienne de Granville et montré son analogie avec les tillites et leurs dépôts associés que l'on trouve sous le Cambrien au pourtour de l'Atlantique septentrional.

Nous sommes en mesure de confirmer l'opinion que nous avons émise sur les couches de Granville et de signaler l'existence d'une tillite bien caractérisée à Saint-Germain-d'Ectot, à 25 km à l'Ouest de Caen.

C'est au cours du creusement d'un puits communal, au voisinage de venues d'eau importantes, qu'ont été extraits les matériaux qui nous ont frappés tout d'abord : blocs de toutes dimensions mélangés avec des graviers et des éléments fins, galets glaciaires typiques, façonnés aux dépens de phtanites et de grès précambriens.

La recherche systématique des affleurements au voisinage de ce premier gisement a permis de retrouver la tillite en place, en deux points distants de plus d'un kilomètre, la long de la route de Saint-Germain à Anctoville. Il s'agit de couches verticales épaisses, intercalées dans une série antécambrienne et contenant des éléments disposés sans triage dans une gangue schisteuse mal stratifiée. Les caractères des galets sont remarquables : certains blocs atteignent 38 cm de diamètre; les galets de grès argileux sont aplatis, très usés; ceux de phtanite sont souvent très profondément évidés, parfois cannelés.

On observe des galets déformés, impressionnés, de nombreux échantillons montrant d'anciennes faces d'éclatement, principalement aux extrémités. L'étude des sections et l'évaluation des indices d'émoussé corroborent l'origine glaciaire. Il faut noter la présence de faciès tilliques fins, de schistes varvés souvent onctueux au toucher, et d'anciens lits boueux à profils dentelés.

([1]) *Comptes rendus*, **230**, 1950, p. 979.

Nous considérons que le gisement de Saint-Germain d'Ectot est plus intéressant encore que celui de Granville, car les galets sont ici faciles à extraire de la gangue et leurs caractères glaciaires sont très bien conservés. Nos observations portent sur 150 galets environ, mais ce nombre pourra être facilement augmenté.

Le remaniement des phtanites et des grès dans la tillite prouve qu'elle appartient à un niveau élevé du Précambrien, donc aux derniers dépôts effectués sur la marge du continent cadomien avant la transgression cambrienne.

En définitive, il nous apparaît comme bien établi que la grande glaciation *subcambrienne* (ou *éocambrienne*) nordique dont les traces les plus proches ont été signalées en Écosse et en Norvège a fait sentir son action jusque dans cette partie de l'Europe moyenne.

GÉOLOGIE. — *Observations stratigraphiques sur les formations corralligènes du Bugey (Ain).* Note de M. **Marcel Pelletier**, présentée par M. Charles Jacob.

Dans une Note antérieure [1], j'ai indiqué l'existence de deux niveaux coralligènes principaux dans les environs de Saint-Germain de Joux et de Charix. Je puis aujourd'hui préciser leur position dans l'échelle stratigraphique classique.

Le *Séquanien* débute par une assise de calcaire à grosses pisolithes pouvant dépasser la grosseur d'une noix. Cette formation paraît constante dans tout le Bugey, à la base du *Séquanien* (ou *Astartien*). Je la signalerai notamment en plusieurs points des talus de la route du Moulin de Charix au Burlandier dans la vallée de la Sémine et au Col de Bérentin, sur le plateau de Retord.

Au-dessus, viennent des calcaires compacts, des calcaires marneux à taches bleues ou des calcaires oolithiques : c'est là le premier niveau coralligène.

Les calcaires oolithiques ont leur épaisseur maximum (environ 40 m) au pont de Prapon, le long de la route de Saint-Germain de Joux à Échallon et en remontant le ruisseau des Mares. Les Polypiers branchus, en place, n'y sont pas rares. Sous peu, je pense donner la liste des espèces caractéristiques de ce premier niveau coralligène.

La surface supérieure de cet ensemble oolithique a été remaniée; çà et là, de petites lentilles de marnes et de calcaires bleutés ou jaunâtres m'ont fourni des Périsphinctidés du Séquanien supérieur : *Ataxioceras lothari* Opp., *At. effrenatum* Font. La présence de ces Ammonites prouve

(1) M. Pelletier, *Comptes rendus*, **235**, 1952, p. 1664.

l'âge séquanien des assises sous-jacentes. L'existence de ces lambeaux-témoins avait échappé à Schardt [2] et à l'abbé Bourgeat [3].

Lorsqu'on s'éloigne du centre du récif, les assises oolithiques séquaniennes diminuent d'épaisseur, ne mesurant plus que 5 ou 6 m à l'Ouest du Burlandier, après le passage à niveau, mais elles y renferment encore des Ammonites : *Planites* cf. *unicomptum* Font. Cette série réduite repose sur des calcaires compacts ou marneux qui, au droit de la scierie du Burlandier, m'ont fourni : *Ataxioceras hypselocyclum* Font., *Aspidoceras* cf. *acanthicum* Opp.; elle supporte elle-même des bancs de calcaires marneux ou bréchiques, à surface rugueuse, riches en fossiles, malheureusement en mauvais état de conservation : *Ataxioceras* cf. *polyplocum* Rein., *At.* cf. *lothari* Opp., *At.* cf. *effrenatum* Font., *Planites unicomptum* Font., etc.

Le *Kimméridgien inférieur* ou *Ptérocérien* n'est pas coralligène, contrairement aux opinions classiques de Schardt et de l'abbé Bourgeat. Sur la route de Saint-Germain de Joux à Échallon, il s'agit de calcaires compacts en gros bancs devenant localement, soit oolithiques, soit à pisolithes roses plus ou moins fondues dans la masse, soit dolomitiques. Au pont de Prapon et près de la fromagerie des Mares, ils reposent sur les lambeaux-témoins à Ammonites du Séquanien supérieur, signalés ci-dessus. Entre le Burlandier et la Grange-La Tour, ce sont des calcaires marneux surmontés de calcaires oolithiques ou marneux, à délit écailleux, bien visibles sur la route de Plagnes, juste au-dessus de la route de Lalleyriat. Le Ptérocérien se termine par quelques intercalations dolomitiques et par un ou deux bancs de calcaires sublithographiques fossilifères. Une coupe analogue se rencontre en divers points du plateau de Retord, notamment vers les Granges du Poizat et, plus au Sud, vers la Manche et au voisinage de la ferme de Pré-Devant.

Ces diverses formations renferment des Ammonites à plusieurs niveaux, à savoir : à la base : plusieurs *Ataxioceras, Katroliceras crussoliensis* Font., *Physodoceras lallierianum* d'Orb., *Phys.* cf. *orthocera* d'Orb., *Planites progeron* von Ammon, etc.; plus haut : *Nebrodites sautieri* Dum. et Font., *Aspidoceras microplum* Opp., *Planites* sp., etc.; enfin, au sommet, dans un banc de calcaire sublithographique, près de la ferme de Pré-Devant : *Physodoceras caletanum* Opp., *Taramelliceras pseudoflexuosum* E. Favre, *Sutneria eumela* d'Orb., *Streblites weinlandi* Opp., ainsi que de gros exemplaires d'*Exogyra* du gr. *virgula* d'Orb.

Le *Kimméridgien supérieur* ou *Virgulien* comprend le deuxième niveau coralligène de la région (environ 30 m d'épaisseur), exploité en carrières

---

(2) *Bull. Soc. Vaud. Sc. Nat.*, **18**, pl. X, 1882, p. 206-219.

(3) *Recherches sur les formations coralligènes du Jura méridional. Thèse*, Lille, 1887, p. 72-74.

et en galeries près de la gare de Charix-Lalleyriat, au-dessus de Grange Frébuge et un peu au Nord-Ouest des Granges du Poizat. Au Sud du plateau de Retord, ce deuxième niveau passe latéralement à des calcaires crayeux ou schisteux en plaquettes à *Zamites feneonis* Brong. et *Exogyra* cf. *virgula* d'Orb., analogues à ceux du lac d'Armailles. Ils m'ont fourni, avant d'arriver à la ferme de Pré-Devant, quelques Ammonites : *Aulacosphinctoides* sp. (à la base), *Neochetoceras steraspis* Opp. (au sommet). Les Polypiers des assises oolithiques virguliennes, dont l'étude est en cours, permettent de reconnaître sans ambiguïté ce niveau coralligène. Le Virgulien récifal se termine par une vingtaine de mètres de dolomies et de marnes dolomitiques à *Exogyra* gr. de *virgula* d'Orb.

Au-dessus et dans toute la région, le *Portlandien inférieur* débute par des calcaires compacts sublithographiques, à tubulures et à flammures roses ou gris-bleu, qui ont fourni aux carrières du Chaillay : *Gravesia portlandica* de Lor. et *Gr. irius* d'Orb.

Ainsi, les deux niveaux coralligènes de la région de Saint-Germain de Joux se trouvent bien datés par les niveaux à Ammonites qui les encadrent.

GÉOLOGIE. — *Les appareils phonolitiques du Sarho.*
Note de M. **Jean Hindermeyer**, présentée par M. Paul Fallot.

Le volcanisme phonolitique du Sarho comprend trois stades principaux d'émission : mio? — pliocène, villafranchien, post-villafranchien. Il permet l'analyse des rajeunissements tectoniques successifs de l'ancien pli de fond hercynien, qui se sont poursuivis jusqu'au Quaternaire récent.

Les phonolites du Sarho (1) ont été signalées dès 1934 (2). Leur composition pétrographique détaillée, principal objet d'une publication récente de L. U. de Sitter (3), n'est pas abordée dans cette Note.

Soulevé en bombement de fond par l'orogénie hercynienne, le Sarho n'a subi depuis lors qu'une évolution continentale : les seuls témoins de son histoire tertiaire récente, situés au cœur de la chaîne, sont environ vingt appareils phonolitiques, constitués de cheminées, dykes, coulées, tufs et brèches; ils sont localisés surtout sur la ligne de crête et le flanc sud du Sarho central et oriental.

Les coulées se sont épanchées à trois niveaux principaux d'érosion :

(1) Le terme « phonolite » désigne ici outre les véritables phonolites, les plus répandues, quelques ankaratrites.

(2) L. Clariond et St. Ghika-Budesti, *C. R. somm. Soc. Géol. Fr.* 19 novembre 1934, p. 208-210.

(3) L. U. de Sitter, C. M. de Sitter-Koomans et H. Heetveld, *Géologie en Mijnbouw*, nw. s. 14° Jargang n° 8, Aug. 1952, p. 267-276.

1. *Le niveau A*, le plus élevé, est antérieur au principal cycle d'émission : coulées doubles et plus souvent triples, dont l'extension en nappe, pour chaque appareil, dépassait rarement le kilomètre, avec une épaisseur totale maximum inférieure à 100 m.

Les necks, larges de quelques dizaines de mètres et à section verticale grossièrement ogivale, sont remplis de lave souvent bréchoïde. Entre les coulées, l'alternance de brèches (où se mêlent aux blocs de phonolites des éléments arrachés au substratum formé de Précambrien III) et de tufs phonolitiques en fines stratifications entrecroissées laisse supposer qu'à des explosions succédait la formation de petits lacs éphémères, attestés par des dépôts lacustres locaux (Amalou n'ou Mansour, Tigouna).

La surface d'érosion A a été gauchie et portée aux cotes actuelles moyennes de 2 600 à 2 200 m, lors de réajustements positifs de l'ancien pli de fond hercynien; le rejeu de failles (précambriennes ou hercyniennes) a ainsi décalé verticalement certains panneaux de la surface A; à titre d'exemple, la butte témoin de coulée phonolitique du Tazlout n'Timerzaï (1850 m) a été abaissée d'environ 300 m.

2. *Le niveau d'érosion* B n'est représenté que par des lambeaux de surfaces de quelques centaines de mètres emboîtés à 150-200 m en contrebas du niveau A; ils supportent des tufs, brèches et coulées phonolitiques d'extension très limitée.

Un type de ces appareils est situé à 1,5 km au Nord-Est du Tazlout n'Timzeraï, déjà nommé :

C'est un système assez complet comprenant un culot central de lave (diamètre 15 à 20 m), entouré par les restes des parois démantelées d'un cône de brèche phonolitique (pente 30°), où des blocs de lave (taille, 50 cm) sont enrobés dans un ciment altéré jaunâtre; des explosions ont sans doute amorcé le démantèlement de ce premier appareil, continué lors d'une courte phase d'érosion qui a accumulé, en contrebas, des brèches et des tufs; puis ceux-ci furent recoupés par des dykes phonolitiques lors d'une nouvelle émission, peut-être quaternaire (4).

3. Le volcanisme phonolitique a repris faiblement au Quaternaire : des témoins de coulées s'étagent entre quelques mètres et près de 150 m au-dessus du cours actuel des oueds; les coulées élevées sont séparées du niveau antérieur B par une importante phase de creusement qui a provoqué sur les flancs nord et sud du Sarho un déblaiement ou une surimposition du relief de 150 à 250 m. Ce creusement est très général dans l'Anti-Atlas et la zone subatlasique méridionale où il ravine le comblement mio ?-pliocène : *il est donc villafranchien, et le volcanisme quaternaire du Sarho est post-villafranchien.*

---

(4) H. Gauthier et J. Hindermeyer, *Notes et Mém. Serv. Géol. Maroc*, 7 (sous presse).

Les principaux affleurements en sont :

a. l'appareil placé au flanc ouest de la vallée de l'Asif n'Sit, à 3 km au Sud du Tazlout n'Timerzaï; il comprend des necks et des dykes alignés selon deux failles décalant le substratum géorgien-acadien, et des coulées épanchées à deux niveaux : 30 m et quelques mètres au-dessus de l'oued actuel; ces deux émissions furent liées au minimum à la récouverture des failles antérieures. Cette observation, jointe à d'autres du même ordre (4), prouve *l'instabilité tectonique de cette partie du socle africain jusqu'au Quaternaire récent.*

b. Le chapeau de coulée de Taourirt d'Iknioun dont la base (surface de la fin du Villafranchien ?) domine de près de 150 m. l'oued Regg; les lambeaux de coulée conservés sur le glacis d'érosion quaternaire étendu jusqu'à l'oued Regg. à 600 m en contrebas des phonolites du niveau A de l'Amalou n'ou Mansour.

En définitive, les trois stades principaux d'émissions phonolitiques aident à retrouver dans le Sarho certaines des phases tectoniques tertiaires et quaternaires reconnues dans la zone sub-atlasique méridionale (5), selon le schéma provisoire suivant :

1. *Phase post-oligocène :* exhaussement de l'ancienne pénéplaire (niveau A); émission phonolitique mio ?-pliocène; érosion accumulant dans le sillon pré-africain du matériel détritique mio ?-pliocène surtout gréseux.

2. *Phase ante-villafranchienne :* nouveau rejeu positif; émission phonolitique villafranchienne sur la surface d'érosion terminale du pliocène B; érosion accumulant au Nord du Sarho des cailloutis grossiers villafranchiens [rañas de F. Joly et P. Birot (6)].

3. *Phase post-villafranchienne :* réajustements « posthumes »; émissions phonolitiques quaternaires sur des niveaux datant de la fin du Villafranchien au Quaternaire récent.

GÉNÉTIQUE. — *Étude cytologique de quelques hybrides d'*Iris *bulbeux.* Note de M. **Marc Simonet**, présentée par M. Louis Blaringhem.

L'étude d'hybrides d'*Iris* Bulbeux a permis de constater un certain nombre d'irrégularités, surtout la présence de multivalents assez complexes. L'*I. Willmottiana alba*, supposé hybride, montre une conjugaison asyndétique dans 50 % des cellules. Les ponts chromatiques observés indiquent l'existence chez les espèces parentes d'inversions entre chromosomes homologues.

Les *Iris* Bulbeux se subdivisent en quatre sections : suivant que leurs bulbes sont pleins, solides (*Gynandriris*) ou écailleux, à racines persis-

(5) H. Gauthier, *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 540.

(6) *Bull. Soc. Sc. Nat. Maroc*, 31, p. 214.

tantes (*Juno*) ou caduques, à tuniques membraneuses, lisses (*Xiphion*) ou fibreuses, réticulées (*Recticulata*). Entre ces diverses Sections, il n'existe pas d'hybrides, mais parmi les *Juno*, les *Xiphion* et les *Recticulata* il en a été signalé quelques-uns. Dans la présente Note, nous avons étudié quelques hybrides :

Dans les *Juno*, les *I. Warlsind : I. Warleyensis* ($n = 12$) $\times$*sindjarensis* ($n = 11$), *Sindpers : sindjarensis* $\times$*persica* ($n = 13$) et *Sindperspur : sindjarensis* $\times$*persica purpurea* de Van Tubergen.

Somatiquement, ils ont respectivement $2n = 23$, 24 [1] et 34; soit pour les deux premiers la somme du nombre chromosomique haploïde des espèces parentes; quant au dernier hybride, l'*I. persica purpurea*, introuvable et n'ayant jamais été étudié cytologiquement, ce doit être un gamète à $n = 23$ qui a été viable (♀ $n = 11 +$ ♂ $n = 23$).

Nous n'avons analysé la méiose que chez les *I. Warlsind* ($2n = 23$) et *Sindpers* ($2n = 24$). Tous deux présentent de nombreuses irrégularités. A la métaphase I notamment, il existe des univalents, des bivalents et des multivalents; soit respectivement, en moyenne, par cellule, 5,4 et 10,2 univalents, 5,5 et 3,7 bivalents, 1,5 et 2,0 trivalents, 0,4 et 0,1 tétravalents, 0,04 et 0,02 pentavalents et hexavalents, c'est-à-dire 17,5 et 14 éléments conjugués pour 7,4 et 5,8 configurations chromosomiques : l'*I. Warlsind* a une conjugaison plus forte que celle de l'*I. Sindpers*.

D'autre part, nous avons déjà signalé [2] que l'*I. Willmottiana alba* possède un nombre aberrant, polysomique, $2n = 21$. L'analyse méiotique de cet *Iris* vient d'être effectuée par nous; la conjugaison est très faible : 50 % des cellules ont un comportement asyndétique total, soit 21 univalents. Dans les autres cellules nous avons noté la forte prédominance des univalents, l'existence de rares bivalents et celle d'un trivalent dans une cellule; soit, en moyenne, par cellule, 19,7 univalents, 0,6 bivalents et 0,01 trivalents, c'est-à-dire 1,2 éléments conjugués pour 0,6 configurations chromosomiques.

Xiphion. — Sur un matériel plus abondant nous avons repris [2] l'examen d'un hybride : l'*I. Wedgewood* (Van Tubergen), à $2n = 31$, issu des *I. tingitana* ($n = 14$) et *I. xiphium præcox* ($n = 17$). Notre étude confirme la présence de nombreux univalents et de quelques bivalents tout en faisant ressortir l'existence de multivalents, c'est-à-dire, en moyenne, par cellule : 21,7 univalents, 3,2 bivalents, 0,8 trivalents, 0,1 tétravalents et 0,01 pentavalents, soit 9,2 éléments conjugués pour 4,1 configurations chromosomiques.

---

(1) *Bull. Biol. Fr. et Belg.*, **56**, (3), 1932, p. 255.

(2) *Comptes rendus*, **235**, 1952, p. 1244.

Dans ces divers hybrides, nous avons trouvé des figures hétéromorphiques consistant en l'union de chromosomes différents par la taille et la forme. Notons aussi qu'à l'anaphase I de l'*I. Sindpers* et que dans 50 % environ des cellules de l'*I. Warlsind* il existe, entre les masses anaphasiques, un pont chromatique accompagné le plus souvent d'un fragment. A la métaphase II, quelques-uns de ces ponts persistent entre les deux plaques équatoriales.

Chez les *I. Warlsind*, *Sindpers* et *Wedgewood*, nous avons également constaté la division de quelques univalents à l'anaphase I, la présence, à l'intercinèse, de deux noyaux, de volume très variable, accompagnés de quelques micronucléi (1-4). Des retardataires sont assez fréquents à l'anaphase II et les tétrades, très irrégulières, renferment jusqu'à 7-8 cellules. Quant à l'*I. Willmottiana alba*, le manque presque total de conjugaison à la métaphase I aboutit à un désordre très marqué. A l'anaphase I, une émigration des chromosomes vers les pôles ne semble exister qu'autant que des bivalents (1-3) sont présents; leur disjonction arrive à entraîner et à inclure ultérieurement quelques univalents dans les masses polaires télophasiques. Mais lorsque l'asyndèse est complète (50 %), les univalents dispersés dans le cytoplasme se clivent, certains se divisent sans déplacement ultérieur. L'éparpillement est au maximum; malgré tout, certains éléments rapprochés donnent naissance à des noyaux et à des micronucléi intercinétiques (1-4) très variables de taille.

Chez les *Juno*, il est intéressant de remarquer la présence de multivalents à associations aussi élevées (pentavalents et hexavalents) chez des hybrides issus de plantes diploïdes appartenant à une série aneuploïde ($n = 11$, 12 et 13) proche du nombre basal des *Iris* ($n = 8$) et des *Juno* ($n = 9$). La présence de ponts chromatiques et de multivalents d'une si grande complexité semblent indiquer que des changements structuraux importants ont fortement contribué à la différenciation des chromosomes des espèces parentes. En tout cas, ces diverses irrégularités de la conjugaison chromosomique font que ces hybrides ont un pollen presque totalement avorté et qu'ils sont stériles.

L'asyndèse de l'*I. Willmottiana alba* est vraisemblablement due à la nature hybride de la plante, comme la considèrent certains auteurs ([3]).

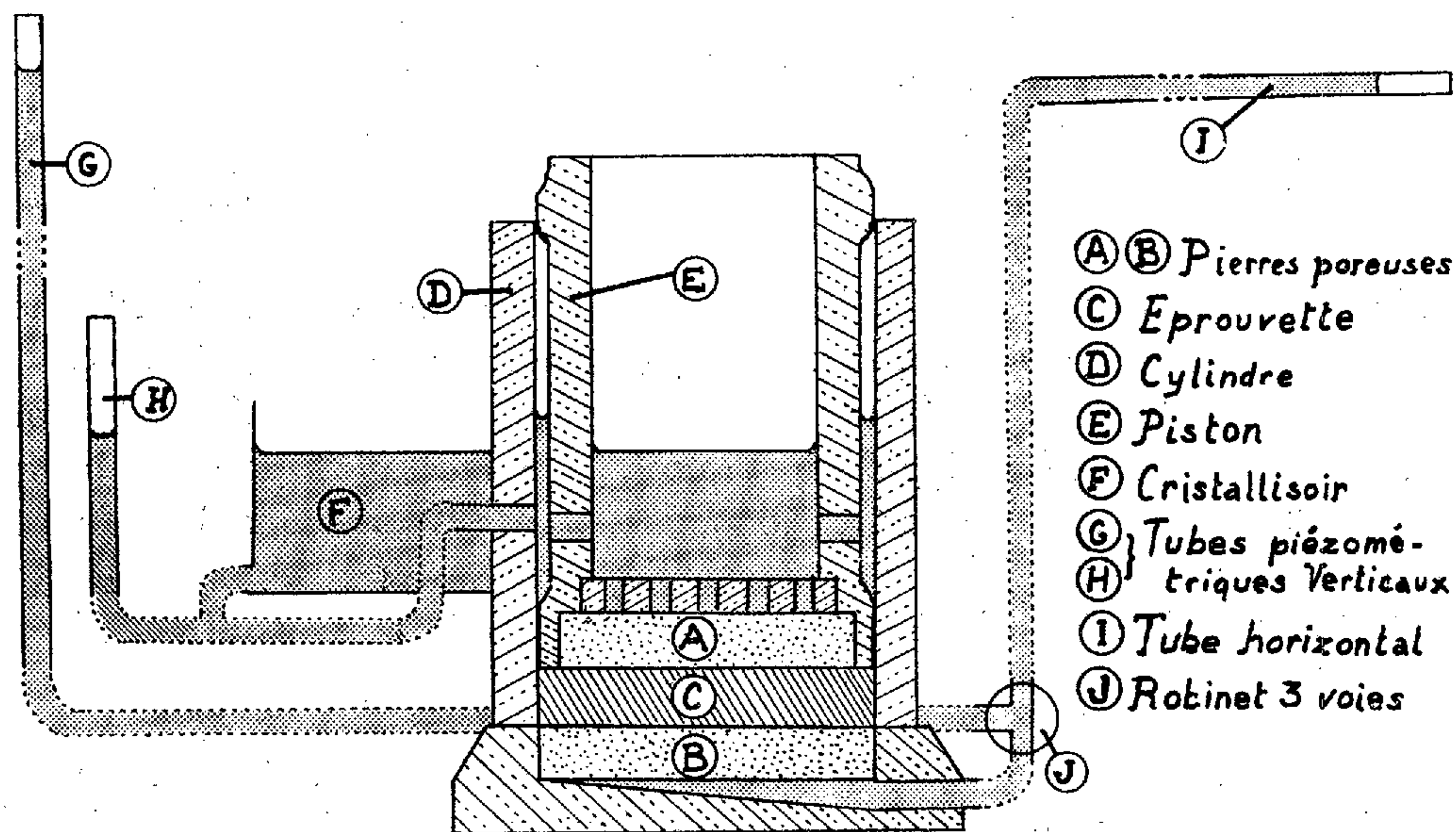
Nos observations chez l'*I. Sindperspur* font ressortir que l'*I. persica purpurea* est sans doute une variété tétraploïde, autotétraploïde ($n = 22$) par rapport à l'*I. persica* ($n = 11$), et c'est probablement un gamète aberrant qui a été fonctionnel lors de l'hybridation ($n = 23$).

([3]) *Iris Year Book*, 1944, p. 69, et 1949, p. 149.

PÉDOLOGIE. — *Transformation de l'œdomètre en vue de la mesure de la perméabilité*. Note de M. **Jacques Habib**, présentée par M. Albert Demolon.

L'œdomètre de K. V. Terzaghi, utilisé pour l'étude des déformations plastiques des sols compressibles, comporte un dispositif auxiliaire permettant la détermination du coefficient de perméabilité. L'appareil se compose essentiellement d'un cylindre à l'intérieur duquel peut glisser un piston qui comprime à volonté, par l'intermédiaire d'un levier, l'éprouvette à étudier, placée entre deux pierres poreuses. L'ensemble est traversé, du bas vers le haut, par un flux de liquide dont la mise en charge est assurée par un tube piézométrique vertical. L'écoulement hors de l'appareil, après la traversée de l'échantillon, s'effectue par deux petites ouvertures circulaires pratiquées dans le cylindre et le piston.

La relation qui lie le coefficient de perméabilité K, la section du tube piézométrique s, celle S du cylindre, la hauteur h de l'éprouvette, et le temps t mis par le ménisque pour descendre dans le tube de la cote X_0 à la cote X_1 au-dessus de la surface libre dans le piston, est : $K = s.h.\mathrm{Log}_e(X_0/X_1)/S.t$.



Les inconvénients inhérents à cet appareil, outre le fait qu'il est impossible de l'employer à charge motrice constante, proviennent surtout de la mesure des hauteurs X_0 et X_1. En effet, au cours d'un essai, le liquide s'accumule dans le piston, et ceci bien après avoir dépassé l'orifice d'évacuation, retenu par sa tension superficielle dans cet orifice. Quand ce voile

cède, l'écoulement se produit, et le niveau tombe soudainement de 4 à 5 mm. Par la suite, le processus se présente comme un phénomène de relaxation. Les erreurs sur le calcul de la perméabilité, qui lui sont imputables peuvent atteindre 25 %.

Les modifications que nous avons apportées à cet appareil consistent d'abord en la transformation du tube vertical en un tube horizontal mobile plus adapté à l'étude de l'effet de la charge motrice sur la perméabilité. D'autre part, le piston est en communication par un tuyau de caoutchouc avec un cristallisoir de grand diamètre, où le niveau reste très sensiblement constant pendant la durée de l'expérience, ce qui assure la permanence de la charge. La mesure de celle-ci se fait au cathétomètre par comparaison du niveau des ménisques dans deux tubes verticaux, identiques à l'horizontal — pour éviter les effets de la capillarité — auquel l'un est relié avant l'essai, l'autre communiquant avec le vase régulateur.

Enfin, la lecture, durant l'expérience, du déplacement du ménisque dans le tube horizontal peut se faire de façon plus simple qu'au cathétomètre et avec une grande précision. Si on place assez loin du tube une source de lumière, on voit se détacher dans son ombre, sur un écran placé à une distance convenable, une image linéaire de cette source, limitée à l'aplomb du ménisque. On peut donc lire sur une échelle graduée le déplacement du ménisque de séparation liquide-air à l'intérieur du tube, avec une précision de 1/10e de millimètre.

A la suite de ces divers aménagements, l'appareil est capable de donner, dans la plupart des cas, la valeur de la perméabilité avec une erreur relative intrinsèque inférieure à 1 %.

Nous avons ainsi trouvé pour un échantillon de kaolin de Plœmeur (Morbihan), consolidé sous 3,55 kg/cm², présentant une porosité de 0,5318 : Température : $8°,1 \pm 0,1$; hauteur de l'éprouvette $h = 0,785$ cm $\pm$ 0,001. Charge motrice $H = 57,50$ cm + 0,01 ; déplacement du ménisque $L = 53,80$ cm $\pm$ 0,02 ; durée $t = 4079,2$ s $\pm$ 0,02 ; les sections S de l'éprouvette et s du tube sont des constantes de l'appareil, $s/S = 7,484.10^{-4} \pm 1.10^{-7}$. D'où l'on déduit : $K = L.h.s/S.t.H = 1,347.10^{-7}$ cm : s ; $\Delta K/K < 2/1000$.

CHIMIE AGRICOLE. — *Composition chimique de l'eau de pluie à Saïgon.* Note de MM. Claude Richard et André Vialard-Goudou, présentée par M. Maurice Lemoigne.

Les résultats de cette première étude de la composition chimique des eaux météoriques au Sud-Vietnam montrent l'importance de l'apport azoté minéral fourni par ces eaux à la culture. Calculé en 1952, pour une hauteur pluviométrique totale de 2,136 m, cet apport a été de 10,35 kg (en N) par hectare : azote ammoniacal (74 %), nitrique (23 %) et nitreux (3 %).

A Saïgon, le régime des pluies de Mousson partage l'année en deux grandes saisons : de mai à octobre, Mousson de Sud-Ouest et « Saison des pluies » de novembre à avril, Mousson de Nord-Est et « Saison sèche ».

La hauteur des précipitations annuelles y demeure toujours comprise, quelle que soit l'année, entre 2 m et 2,5 m. Les précipitations tombées pendant la saison sèche représentent moins du dixième des précipitations totales annuelles.

En 1952, la pluviométrie contrôlée au poste de l'Institut Pasteur de Saïgon s'établit ainsi : janvier, 0,3 mm ; février, 0,2 mm ; mars, 4,4 mm ; avril, 31,8 mm ; mai, 344,5 mm ; juin, 506,2 mm ; juillet, 229,8 mm ; août, 276,6 mm ; septembre, 204,4 mm ; octobre, 374,5 mm ; novembre, 105,5 mm ; décembre, 58,6 mm.

Si bien qu'en dépit du typhon VAE du 20 octobre 1952 (159,3 mm en 24 heures) la hauteur totale des précipitations n'a atteint en 1952 que le chiffre relativement bas de 2,1368 m.

La composition physico-chimique des eaux météoriques pendant le cours de l'année, présente des variations, particulièrement en ce qui concerne des composés azotés.

Les concentrations en ions NO_3^-, NO_2^- et NH_4^+ diminuent pendant la saison des pluies, en raison directe des quantités d'eau tombée. En effet, les composés chimiques dissous se trouvent dilués, par suite de l'abondance des précipitations presque quotidiennes.

L'abaissement des teneurs respectives de ces ions résulte encore du fait que le lavage répété de l'atmosphère par des pluies successives contribue à priver plus ou moins l'eau météorique recueillie des éléments chimiques dissous.

Pour des raisons inverses, les pluies tombées en saison sèche sont particulièrement riches en composés azotés. La fréquence et la violence des orages expliquent la teneur élevée en ions nitriques de ces eaux.

Les 148 examens physico-chimiques correspondant à chacune des pluies de l'année 1952, ainsi que le relevé des hauteurs de chacune de ces précipitations nous ont permis de déterminer la composition moyenne annuelle de l'eau météorique en 1952.

pH = 6 ; Cl^- = 0,25 ; NH_4^+ = 0,436, soit N ammoniacal : 0,359 ; NO_2^- = 0,045 : soit N nitreux, 0,014 : NO_3^- = 0,496, soit N nitrique : 0,112 ; N total inorganique : 0,485, Oxygène = 4,8 ou 3,4 cm^3.

Ceci représente à Saïgon, par hectare et par an, 10,35 kg d'azote inorganique,

Les quantités d'ions nitriques couramment dosées dans les eaux météoriques tropicales atteignent bien souvent des chiffres dix fois supérieurs à ceux des eaux de pluie des régions tempérées.

Rappelons brièvement qu'au Tonkin, les bilans azotés calculés par Auffray (1) entre 1900 et 1910 dépassent généralement 16 kg d'azote inorganique par hectare et par an.

(1) *Bull. Économ. Indoch.*, 1909, n° **81**, p. 595-616.

Rœlofsen ([2]) travaillant aux Indes Néerlandaises dans la région de la rivière Deli rapporte comme chiffre moyen : 30,4 kg.

A Ceylan, enfin, où les précipitations atmosphériques atteignent une hauteur de 2,71 m (année 1941); Koch ([3]) trouve 11,7 kg d'azote inorganique par hectare et par an, chiffre presque identique au nôtre (10,35 kg pour une pluviométrie annuelle de 2,136 m).

Cet apport azoté météorique constitue en fait un véritable engrais naturel, qui en dépit des pertes d'eau de pluie par ruissellement et par infitration contribue dans une mesure appréciable au développement du plant de riz pendant la saison des pluies.

Dans le delta du Sud-Vietnam, le riz est semé en avril-mai, au début de la saison des pluies; il est repiqué en juillet, et récolté en octobre-novembre avant la saison sèche.

On comprend donc toute l'importance de ces composés azotés minéraux apportés avec abondance par les eaux de pluie tropicales.

Cet apport naturel permet de suppléer à l'absence d'engrais et à l'arrêt de la nitrification.

En plus de la valeur des eaux de pluie tropicales au point de vue agricole et surtout rizicole, l'eau météorique convenablement recueillie (A. Vialard-Goudou, 1940) ([4]) conviendra parfaitement à certains usages domestiques (cuisine, blanchissage, etc.) et industriels (alimentation de chaudière, travaux photographiques, etc.) toutes les fois que les ressources en eau seront nulles ou saumâtres comme c'est trop souvent le cas en région tropicale ou subtropicale.

ANATOMIE COMPARÉE. — *Le cerveau d'un fœtus de Rongeur* (Hydrochœrus capybara *Erxl., Cabiai*). Note de Mlle **Madeleine Friant**, présentée par M. Émile Roubaud.

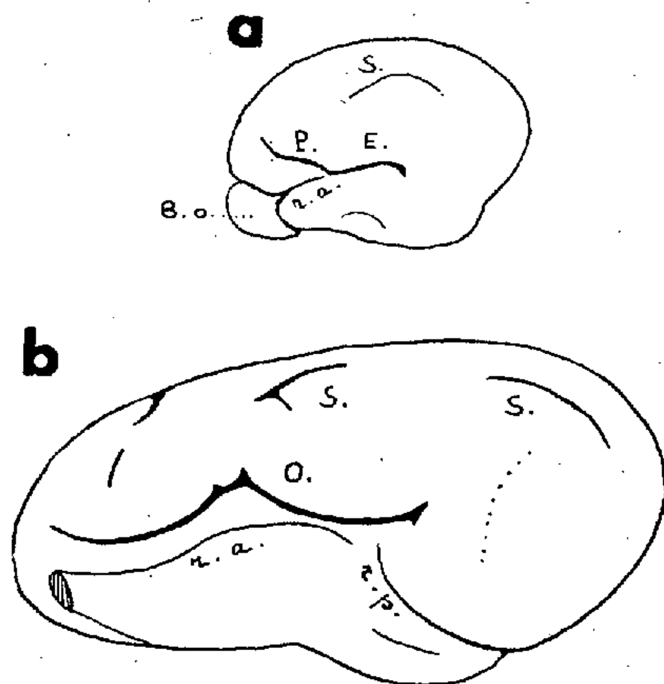
Le développement cérébral des Rongeurs était, jusqu'ici, inconnu. L'étude d'un cerveau fœtal d'*Hydrochœrus* permettra d'interpréter les sillons palléaux des Rongeurs adultes.

Le cerveau des Rongeurs a toujours paru le plus « aberrant » des cerveaux d'Euthériens, quant à la position de ses sillons (G. Elliot Smith). C'est le développement, on le sait, qui, dans tous les groupes mammaliens, permet d'interpréter, avec certitude, les sillons palléaux de l'adulte. Or, jusqu'ici, on ignorait le développement cérébral des Rongeurs.

([2]) *Natuurw. Tijdschr. Nederl. Ind.*, **101**, 1941, p. 179.
([3]) *Trop. Agri.* (Ceylan), **97**, 1941, p. 74 et **99**, 1943, p. 18.
([4]) *Rev. Méd. franç. d'Extr. Orient*, **18**, 1940, p. 264.

L'*Hydrochœrus capybara* Erxl. (Cabiai), d'Amérique du Sud, qui fait l'objet de cette Note, est le plus grand des Rongeurs actuels. Son cerveau a surtout été étudié par F. E. Beddard (1), M. Holl (2) et G. Elliot Smith (3). En 1945, j'en ai interprété la région operculisée (4). En 1950, enfin, S. Carette (5) a repris de nouveau, cette question.

Lors d'un séjour à l'Université de Lund, j'ai étudié le cerveau d'un fœtus d'*Hydrochœrus capybara* mesurant 20 cm, de l'extrémité du museau à l'origine de la queue.



Face latérale gauche du télencéphale de deux *Hydrochœrus capybara* Erxl. — *a*, fœtus des collections de l'Institut Tornblad d'Embryologie comparée (Université de Lund); *b*, adulte des collections du Laboratoire d'Anatomie comparée (Muséum de Paris); B. o., bulbe olfactif; E. *Ectosylvia*; O., operculisation de l'adulte; P., *Præsylvia*; r. a., Scissure rhinale antérieure; r. p., Scissure rhinale postérieure; S. *Suprasylvia*. (Environ grandeur naturelle).

Au point de vue de sa forme générale, le télencéphale de ce fœtus (longueur, 23 mm; hauteur, 15 mm), par rapport à celui de l'adulte, est surtout moins allongé, comme il est de règle chez les Mammifères (l'Éléphant mis à part).

Le Rhinencéphale est très développé dans toutes ses parties. Sur la face externe des hémisphères, la Scissure rhinale antérieure, déjà indiquée, dirigée d'avant en arrière et de bas en haut, sépare le Rhinencéphale du *Neopallium*. Il n'y a pas trace de la Scissure rhinale postérieure, si marquée chez l'adulte.

Les sillons du *Neopallium* sont, sur la face externe des hémisphères :

I. Au-dessus du Rhinencéphale, un sillon profond, de direction générale

(1) *Proc. Zool. Soc. London*, 1899, p. 798.

(2) *Arch. f. Anat. und Phys.* (Anat. Abth.), 1900, p. 295.

(3) *Royal College of Surgeons of England*, 1902, p. 200.

(4) *Bull. Soc. zool. France*, 70, 1945, p. 17.

(5) *Mammalia*, 1950, p. 20.

antéro-postérieure, formant, en son milieu, un angle largement ouvert vers le haut : il s'agit de l'ébauche de l'*Operculisation* de l'adulte qui, ici, correspond à :

1. Un sillon antérieur, oblique d'avant en arrière et de haut en bas, qui s'affirme être la *Præsylvia*, par sa direction et ses rapports avec la Scissure rhinale.

2. Un sillon postérieur presque horizontal, formant, avec la *Præsylvia*, un angle très obtus : par sa position, juste au-dessus du Rhinencéphale, il ne peut représenter que l'*Ectosylvia*.

II. Au-dessus de l'Operculisation, un sillon arqué, à concavité inférieure, est, avec évidence, la *Suprasylvia*.

III. Au-dessus de la *Suprasylvia*, sur la face supérieure des hémisphères, un sillon, également arqué dans son ensemble, formé de trois dépressions distinctes, est, sans aucun doute possible, le *Corono-Latéral*.

Sur la face interne des hémisphères :

IV. Le *Splénial*, bien marqué, entoure le corps calleux en haut et en arrière. Il comporte : un sillon antérieur, l'Intercalaire, bien séparé d'un sillon postérieur, la Calcarine.

A ce stade, le cerveau de l'*Hydrochœrus*, qui possède l'indication de tous les sillons fondamentaux, n'est pas « aberrant » du tout; il est même un cerveau mammalien typique.

La position particulière de l'*Ectosylvia*, dans le prolongement de la *Praesylvia*, caractérise aussi le cerveau des *Hippopotamidæ* (6) et celui des *Tragulidæ* (7). Chez ces Ongulés artiodactyles, comme chez l'*Hydrochœrus* adulte (8), *Ectosylvia* et *Præsylvia* forment la limite supérieure de l'*Insula*.

Cette étude permettra d'interpréter le cerveau de l'*Hydrochœrus* et, dans une certaine mesure, celui des autres Rongeurs.

PHYSIOLOGIE. — *Contribution chronaximétrique à l'étude de la somatotrophine hypophysaire*. Note de M. **Paul Chauchard**, Mme **Henriette Mazoué** et M. **Raoul Lecoq**, présentée par M. Robert Courrier.

L'étude des propriétés nerveuses des extraits hypophysaires, par la méthode chronaximétrique, nous a permis de constater que les extraits posthypophysaires ont une action générale excitante tant sur le système nerveux que sur les divers muscles viscéraux, alors que les extraits antéhypophysaires ont une action générale dépressive. En outre, la recherche,

(6) M. Friant, *Archives du Muséum*, **16**, 1940, p. 35.

(7) M. Friant, *Mémoires du Muséum*, **10**, 1939, p. 161.

(8) M. Friant, *Loc. cit.*, 1945, p. 17.

par la même méthode, des antagonismes et des synergies de ces extraits, tant sur les sels acidogènes et alcalogènes, que sur diverses vitamines et diverses hormones, nous ont montré que les extraits posthypophysaires se révèlent acidosiques et les extraits antéhypophysaires, alcalosiques. La mise en évidence de l'action pharmacodynamique générale de ces hormones, et notamment de leur efficacité sur les centres régulateurs de la base du cerveau, est particulièrement intéressante en raison de l'importance, de plus en plus étendue, que l'on attribue à ces hormones dans le fonctionnement organique normal ou pathologique.

Des investigations complémentaires nous ont permis d'observer que certaines des hormones isolées de l'hypophyse ont le même comportement pharmacodynamique chronaxique que l'extrait global du lobe dont elles proviennent. C'est ainsi que la thyréostimuline, l'ACTH et la gonadotrophine sérique apparaissent dépressives comme l'extrait global du lobe antérieur. Ces faits contribuent à expliquer l'antagonisme entre l'ACTH (alcalosique) et la désoxycorticostérone (acidosique), antagonisme que l'on ne retrouve pas avec la cortisone, dont les effets nerveux, appréciés par chronaximétrie, en font une substance de type alcalosique.

Disposant actuellement d'une autre hormone de l'hypophyse antérieure, la somatotrophine (STH), nous en avons abordé l'étude chronaximétrique sur le Rat blanc et en rapportons ci-dessous quelques résultats, les comparant avec ceux qui sont obtenus, dans les mêmes conditions, en utilisant l'ACTH.

I. — *Modification des chronaxies nerveuses après injection de* STH *et* ACTH.

	STH. Chronaxies nerveuses		ACTH. Chronaxies nerveuses	
	Extension.	Flexion.	Extension.	Flexion.
Avant l'injection	25	45	25	45
5 mn après	12	14	80	90
10 »	12	14	90	110
15 »	12	14	120	140
30 »	17	18	25	47
3e jour	14	15	50	70
5e jour	12	14	70	90

II. — *Modification des chronaxies viscérales.*

	STH. Chronaxie		ACTH. Chronaxie	
	de base.	mesurée.	de base.	mesurée.
Intestin	130	20	120	300
Vaisseaux	120	20	150	300
Utérus	100	40	110	400
Cœur	300	100	200	300

Cette hormone (STH) fut employée à raison de 5 unités Evans, soit en injections intrapéritonéales (dans le cas des chronaxies nerveuses et cardiaques), soit en applications viscérales au moyen d'un léger tampon de coton hydrophile (dans le cas des chronaxies intestinales, vasculaires ou utérines). Parallèlement, les doses d'ACTH mises en œuvre furent de 2,5 mg. Les chronaxies nerveuses, mesurées sur les nerfs extenseurs et fléchisseurs des orteils, sont exprimées, ainsi que les chronaxies viscérales, en capacités chronaxiques ou millimicrofarads.

Comme on peut s'en rendre compte, la somatotrophine diminue, de façon aiguë et chronique (une injection quotidienne), les chronaxies nerveuses de relation par action centrale (de même que l'extrait posthypophysaire total), ce qui oppose ces résultats à ceux obtenus avec l'ACTH.

La somatotrophine agit donc de façon excitante, opposée à l'action dépressive de l'ACTH.

Par la technique des injections décalées, étudiant antagonismes et synergies, nous avons pu constater que son action nerveuse est inhibée par les injections alcalosiques, alors qu'elle subsiste après les injections acidosiques. Elle se range donc parmi les hormones acidosiques, à l'inverse de l'ACTH (alcalosique). Ainsi s'expliquent les antagonismes hormonaux et vitaminiques obtenus avec la STH, qui sont inverses de ceux de l'ACTH et analogues à ceux des extraits du lobe postérieur de l'hypophyse. La somatotrophine neutralise en particulier les effets nerveux de l'ACTH, de la gonadotrophine sérique et de la cortisone, mais laisse subsister ceux de la thyroxine et de la désoxycorticostérone. Également, elle se montre antagoniste du complexe vitaminique B (total-B) et synergique de l'acide ascorbique.

Cependant, elle n'est pas gênée dans son action par les extraits hypophysaires globaux, mais neutralisée par les extraits posthypophysaires. La nature complexe de ces produits justifie ces effets en accord avec la physiologie.

Conclusions. — Cette étude chronaximétrique préliminaire de la somatotrophine se montre en rapport avec l'emploi, de plus en plus généralisé, de la somatotrophine en thérapeutique, que l'on considère de façon habituelle en opposition avec le système ACTH-cortisone [1]. Quoique d'origine antéhypophysaire, la somatotrophine jouit de propriétés pharmacodynamiques spéciales, caractérisées par des antagonismes hormonaux et vitaminiques opposés à ceux de l'ACTH. Excitante au lieu d'être dépressive, acidosique au lieu d'être alcalosique, elle inhibe les effets de la cortisone, mais pas ceux de la désoxycorticostérone.

---

[1] ALBEAUX-FERNET, *Presse méd.*, 60, 1952, p. 1621; H. LABORIT et Coll., *Presse méd.*, 61, 1953, p. 1085, 1249 et 1621.

ACOUSTIQUE PHYSIOLOGIQUE. — *Analyse générale de la structure acoustique des sons du langage par superposition de composantes périodiques et de composantes aléatoires.* Note de MM. **Raoul Husson** et **Rémi Saumont**, présentée par M. Jean Cabannes.

Les sons du langage se laissent analyser en composantes périodiques, caractérisables par un spectre de fréquences, et en composantes aléatoires, caractérisables par un taux d'auto-corrélation. Leurs origines physiologiques sont différentes, ainsi que leurs pouvoirs discriminatifs pour l'oreille réceptrice. Une classification nouvelle des phonèmes s'ensuit.

1. La phonétique expérimentale a jusqu'à présent étudié la structure acoustique des sons du langage sous l'angle exclusif de leur composition spectrale éventuelle, postulant leur périodicité. Reprise avec un oscillographe cathodique à balayage rapide déclenché par le début du phonème, cette étude a montré que tous les sons produits dans l'organe vocal humain avaient une structure acoustique complexe, évoluant entre deux types extrêmes :

a. Un type *périodique* pur (voyelle chantée par exemple), susceptible d'être représenté par un spectre d'harmoniques révélé par une analyse de Fourier, type dont l'étude est de nos jours pratiquement achevée.

b. Un type *aléatoire* pur (consonne continue sourde par exemple), dont l'étude ne relève que d'une analyse statistique, et dont l'organisation interne (ou degré de pseudo-périodicité) peut être définie par une intégrale d'auto-corrélation étendue à la durée totale (ou partielle) T du phonème :

$$\varphi(\mathrm{J}) = \frac{1}{\mathrm{T}}\int_0^{\mathrm{T}} \mathrm{F}(t)\,\mathrm{F}(t+\mathrm{J})\,dt.$$

W. Meyer-Eppler [1], de Bonn, a déjà procédé, de ce point de vue, à une remarquable étude des consonnes continues sourdes et sonores.

En fait, l'intégrale ci-dessus peut servir également dans le premier cas, notamment par l'emploi des intégrales connues de Wiener et Khintchine, mais son application à l'étude des types périodiques purs est sans intérêt pratique.

2. Tous les sons produits par l'organe vocal humain résultent de la superposition d'une ou plusieurs composantes périodiques et d'une ou plusieurs composantes aléatoires.

Les composantes périodiques proviennent : 1° de la vibration des cordes vocales; 2° de l'excitation *in tempo* des cavités susglottiques par le débit aérien. Nous les représenterons respectivement par $\mathrm{C}(t)$ et $c_i(t)$.

---

(1) *Zeitschrift für Phonétik u. allgem. Sprachwissenschaft*, 7 Jahrgang, Heft 1/2, 1953, S. 89-104.

Les composantes aléatoires proviennent : 1° de fluctuations rapides dans la vibration des cordes vocales lorsque le niveau de commande neurologique est sous-cortical comme dans la parole habituelle ([2]); 2° des sons d'écoulement produits par le débit aérien lors du franchissement d'obstacles ou de rétrécissements du conduit pharyngo-bucco-nasal. Nous les représenterons respectivement par $S(t)$ et $s_i(t)$.

3. Une classification de tous les sons produits par l'organe vocal humain peut être basée sur l'importance énergétique relative de ces deux types de composantes. Cette classification tire notamment son intérêt du fait que les composantes périodiques présentent, pour l'oreille réceptrice, un pouvoir de discrimination auditive considérablement plus élevé que les composantes aléatoires.

Ce pouvoir de discrimination tend vers zéro avec l'intégrale d'autocorrélation, et le module de cette dernière peut être utilisé pour en apprécier l'importance. Cette capacité discriminative influe au premier chef sur l'*intelligibilité* des phonèmes isolés, des mots, des phrases, et en général d'un type de langue donné (plus ou moins vocalique ou consonnantique).

Cette classification, par valeur croissante de l'importance énergétique relative des composantes aléatoires, est la suivante : 1° Voyelle chantée non nasalisée [type $C(t)$ pur]. 2° Voyelle chantée nasalisée. 3° Voyelle parlée non nasalisée [type $C(t)+S(t)$ presque pur]. 4° Voyelle parlée nasalisée. 5° Voyelle chuchotée, nasalisée ou non [type $\Sigma c_i(t)+\Sigma s_i(t)$]. 6° Consonne ou bruit explosif sonore, nasalisé ou non. 7° Consonne ou bruit explosif sourd, expiratoire ou inspiratoire. 8° Consonne ou bruit continu sonore, nasalisé ou non. 9° Consonne ou bruit continu sourd, expiratoire ou inspiratoire.

La nasalisation d'un son fait apparaître des composantes des types $c_i(t)$ et $s_i(t)$. En voix parlée apparaissent de faibles composantes des types $c_i(t)$ et $s_i(t)$, déjà signalées par B. Hala ([3]) en 1941. En voix chuchotée, les composantes périodiques et aléatoires sont d'importances relatives à peu près égales. Toutes les consonnes sont du type $\Sigma s_i(t)$ à peu près pur; celles dites sonores présentent de faibles composantes des trois autres types; les explosives, qui sont énergétiquement les plus faibles, ne font qu'ajouter de petites et brèves composantes $c_i(t)$ et $s_i(t)$ aux phonèmes encadrants.

([2]) R. Husson, *Thèse Fac. Sc.*, Paris, 1950, p. 64; *Annales d'Oto-Laryngologie*, **69**, 1952, p. 130.

([3]) *Académie Tchèque des Sciences et des Arts*, III[e] Section, n° 78, 1941; (résumé en français par K. Orlik, 1946, p. 5).

PSYCHOPHYSIOLOGIE. — *Recherches sur le comportement de divers Acridoidea mâles soumis à des stimuli acoustiques artificiels.* Note (*) de MM. **René-Guy Busnel** et **Werner Loher**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Les mâles de *Chorthippus jucundus*, *bicolor* et *biguttulus* réagissent à des stimuli acoustiques artificiels divers tels que les sons d'un sifflet de Galton, de certains appeaux d'oiseaux, de bruits de bouche, bien que ces stimuli artificiels aient des structures apparemment différentes des émissions normales des insectes. Ces réactions peuvent se manifester par une *phonotaxie* pour *Ch. biguttulus* ou provoquer l'émission d'une réponse acoustique supra-normale des Insectes pour *Ch. jucundus* ou *bicolor*.

Les ♂ de *Chorthippus jucundus* Fisch., et de *Ch. bicolor* Charp., en liberté dans la nature, lorsqu'ils reçoivent les stimuli-signaux acoustiques émis par d'autres ♂ de leur espèce, réagissent par l'émission d'un son (1), (2); pour *Ch. jucundus*, cette réaction est peu constante et irrégulière. Le ♂ de *Ch. biguttulus* L., lors de la réception d'une stridulation de ♀, s'oriente par rapport à la source, puis se déplace dans sa direction, après avoir émis à son tour une stridulation d'appel; par une série de déplacements et de chants, il finit par atteindre la ♀ (3).

Des réactions qui sont presque du même ordre ont été obtenues sur ces trois espèces avec des stimuli acoustiques artificiels.

Les stimuli utilisés étaient des sons produits soit par un sifflet de Galton, émettant entre 5 et 16000 Hz, soit par des appeaux d'oiseaux, type geai, merle, canard, soit par des bruits formés par la bouche de l'expérimentateur; ces bruits, pour la plupart ont du reste été expérimentés à nouveau après enregistrement sur bande magnétique à 77 cm/sec par l'intermédiaire d'un microphone de haute fidélité et diffusés par un émetteur thermoionique (4).

L'analyse physique des sons émis naturellement par les insectes ♂ ou ♀ et celle des sons artificiels a été faite par oscillographie, par spectre de fréquence (5), et mesure d'intensité.

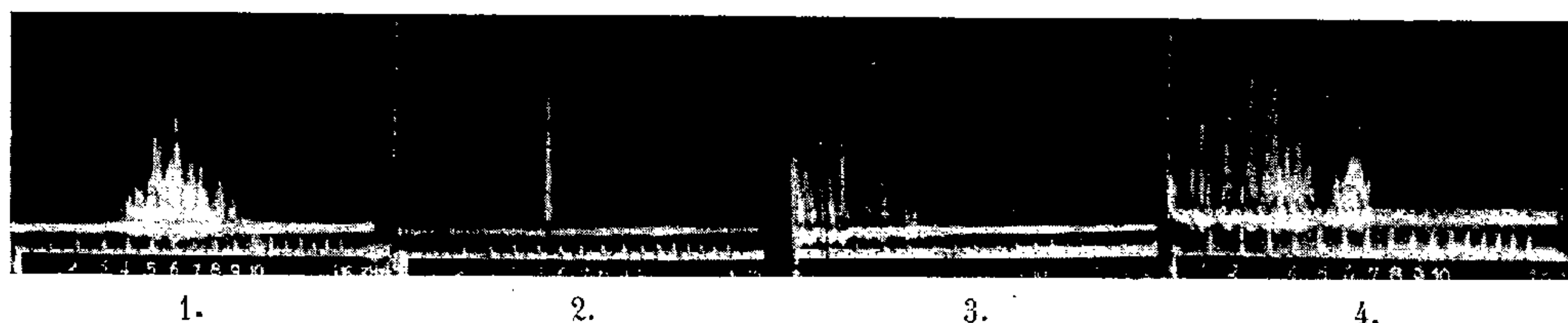
L'étude des spectres, des intensités et des oscillogrammes révèle certaines différences importantes dans les divers sons émis, dont on peut donner un exemple en comparant un bruit de bouche avec l'émission naturelle : pour *Ch. biguttulus* on a les valeurs suivantes :

	Durée de l'émission (s).	Intensité.	Fréquence d'amplitude max. (Hz).
Chant du ♂.......	3,35	55 db à 50 cm	5 et 7 000
Chant de la ♀.....	1,24	non mesurable	5 000
Son artificiel......	0,74	70 db à 50 cm	500-1 200-3 500/4 000

(*) Séance du 30 novembre 1953.

(1) A. Faber, *Z. Wiss. Zool.*, 149, 1936, p. 1-85.
(2) W. Jacobs, *Z. f. Tierspsychol.*, 7, 1950, p. 169-216.
(3) A. S. Weih, *Z. f. Tierspychol.*, 8, 1951, p. 1-41.
(4) S. Klein, *Bull. Soc. Radioélectr.*, 32, 1952, p. 314-320.
(5) L. Pimonov, *Ann. Télécom.*, 4, 1949, p. 257-272.

Ces différences sont encore plus accentuées par exemple dans le cas des sons du sifflet de Galton avec lequel on peut obtenir des fréquences variables pouvant dépasser de 5 à 6 000 Hz les valeurs observées dans le spectre de chants normaux de ces Insectes (cliché I); enfin les oscillogrammes sont apparemment assez différents et il sera probablement nécessaire d'analyser ultérieurement les éventuelles parentés de rythmes.



1, spectres de fréquence du chant indifférent de *Ch. bicolor* et de stimuli acoustiques réactogènes; 2, sifflet de Galton; 3, bruit de bouche; 4, appeau pour Canard.

Pour *Ch. biguttulus*, le seul son artificiel réactogène que nous ayons trouvé actuellement est un bruit de bouche qui s'est révélé efficace jusqu'à 6 et 7 m et qui est susceptible d'attirer jusqu'à la source 1 ou plusieurs ♂ à la fois. On a pu constater que le ♂ attiré peut aller jusqu'à grimper sur l'expérimentateur et par déplacements et stridulations successifs, remonter le long du bras jusqu'à la bouche. Placé entre deux expérimentateurs qui émettent successivement, un ♂ va de l'un à l'autre, selon l'origine de l'émission. Le rythme de l'émission de l'expérimentateur est important et doit se manifester 1 à 2 s après la fin de chaque émission du ♂; après 3 ou 4 s, il y a perte d'efficacité. On a ainsi obtenu, avec ce signal artificiel une « phonotaxie » analogue au comportement normal. L'étude quantitative de cette réaction nous a permis d'obtenir 950 réponses pour 1 000 émissions (95 %).

Pour *Ch. jucundus* et *bicolor*, les stimuli-réactogènes étaient plus nombreux et comprenaient, outre des bruits de bouche, les sons du sifflet de Galton et des appeaux d'oiseleur. Il a été constaté que la réaction d'émission acoustique par l'Insecte au stimulus est généralement plus rapide que la réaction à l'émission d'un autre Insecte, ce temps de réponse pouvant être abaissé à 1/5° et 1/10° de seconde.

C'est le sifflet de Galton qui provoque les réactions acoustiques les plus saisissantes : aux fréquences d'amplitude maximum de 10 et 12 000 Hz pour *Ch. jucundus*, où, sur 147 et 330 émissions artificielles, on a obtenu 95 et 206 réponses sur 5 et 8 Insectes, soit 64 et 62 %; pour *Ch. bicolor*, dans les mêmes bandes, on a obtenu sur 123 et 64 émissions artificielles, 82 et 45 réponses sur 3 et 1 Insectes, soit 67 et 70 %. Toutes ces expériences ont été faites sur des individus isolés, dans des temps n'excédant pas 5 minutes. Pour la dernière espèce, l'appeau à merle, sur un même Insecte, a permis

d'obtenir 59 réponses à 70 émissions, soit 80 %. Tous ces signaux ont été reconnus encore effectifs à une distance de 4 mètres.

En conclusion, différents stimuli réactogènes acoustiques artificiels, bien que physiquement éloignés des stridulations naturelles de divers Acridoidea, se sont révélés susceptibles de provoquer des réactions des ♂. Les réactions obtenues sont soit d'un type normal, soit d'un type supra-normal, caractérisé par les pourcentages de réponses obtenus ou par des réactions mécaniques nouvelles.

CYTOLOGIE. — *Les cellules nerveuses de l'Éponge* Pachymatisma johnstonni *Bow.* Note (*) de Mlle **Odette Tuzet** et M. **Max Pavans de Ceccatty**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Dans une série de Notes précédentes [1], nous avons successivement décrit les cellules nerveuses de trois Éponges Calcaires, et d'une Siliceuse. Poursuivant cette étude, nous avons pu observer les neurones d'une nouvelle Éponge Siliceuse Tétractinellide : *Pachymatisma johnstonni* (Bowerbank).

On doit constater, tout d'abord, que cette Éponge présente une grande différenciation de ses éléments cellulaires dont la spécialisation se traduit par deux aspects fondamentaux; d'une part, la diversité morphologique; d'autre part la localisation de plus en plus précise des éléments du même ordre. Les cellules nerveuses ne sont pas sans subir cette évolution.

Les neurones que nous avons déjà appelés de « type classique » se retrouvent chez *Pachymatisma.* Les imprégnations argentiques permettent de voir de grandes cellules, polarisées, à noyau dense situé dans un cytoplasme hyalin, où de fines granulations, condensées en plages, donnent des images hétérogènes. Le corps cellulaire, triangulaire ou étoilé, est prolongé par des filaments nets et réguliers. D'un côté, ces filaments sont nombreux, fins, et représentent le pôle dendritique. Du côté opposé, on peut observer un prolongement unique, plus épais, aboutissant à la zone d'innervation. Cette zone est celle du système canalifère et cette catégorie de cellules nerveuses (*fig.* 1 et 2) se place en bordure des canaux, sphincters et lacunes, où elle semble étroitement solidaire de l'appareil musculaire. (La figure 1, en particulier, montre ces neurones en rapport avec les fibres musculaires d'un sphincter vu en coupe.)

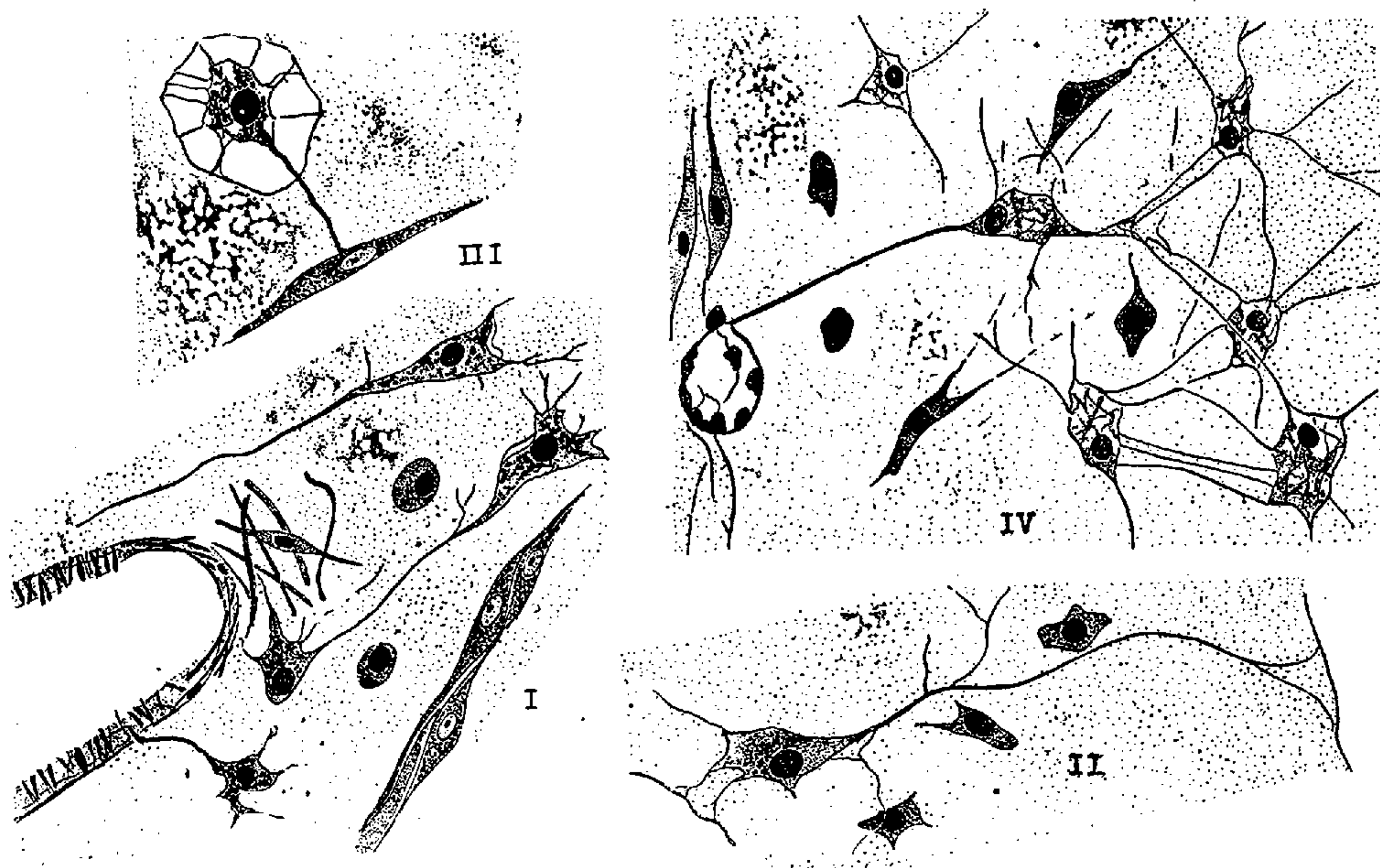
En outre, après fixation à l'osmium-iodure de Champy et Coujard, il apparaît en certains endroits où le mésenchyme est très dense, des cellules nerveuses du « type araignée », déjà décrites chez l'Éponge Calcaire

---

(*) Séance du 30 novembre 1953.

(1) *Comptes rendus*, **234**, 1952, p. 1394; **235**, 1952, p. 1541; **236**, 1953, p. 130; **236**, 1953, p. 2342.

Leucandra johnstonni. Ces éléments ont aussi un noyau à chromatine condensée, et leur cytoplasme est nettement réticulé par un entrecroisement de fibrilles internes et de dépôts irréguliers de granules. Les neurones de cette catégorie peuvent être isolés dans des lacunes dont ils rejoignent la paroi par des filaments ténus, et possèdent un gros prolongement axonal qui, sortant de la lacune, va se terminer sur des formations voisines (sur la figure 3, on remarquera ainsi l'innervation d'une cellule musculaire).



Présentant les mêmes caractères cytologiques, d'autres éléments de ce type sont fixés en pleine substance fondamentale du mésenchyme. Ils envoient leur prolongement cylindraxique vers une zone de corbeilles (*fig.* 4). Mais, à l'autre pôle, les filaments dendritiques vont rejoindre des cellules semblables au neurone; sauf que la polarisation a disparu, et tous les prolongements anastomosés en réseau, ne paraissant plus fibrillaires mais protoplasmiques. Or, comme il existe déjà dans l'éponge des collencytes anastomosés entre eux, et dont les caractéristiques sont différentes (décrits dans la figure 3 de notre Communication sur les lophocytes de *Pachymatisma*), nous ne pouvons diagnostiquer ces éléments réunis en réseau. S'agit-il d'une deuxième trame conjonctive qui, paradoxalement, serait en liaison directe avec des neurones ? Ou bien s'agit-il d'un ectosome déplacé ?

Toujours est-il, qu'en plus des neurones de « type classique » jouant un rôle direct dans l'innervation de tout l'appareil canalifère, il existe chez

Pachymatisma johnstonni, des cellules nerveuses vésiculeuses du « type araignée ». Cette dernière catégorie de neurones est souvent en rapport avec un réseau cellulaire dont la nature reste indéterminée.

EMBRYOLOGIE. — *Les premières phases du développement de l'œuf de* Salmo irideus *en anaérobiose*. Note de MM. **Charles Devillers** et **Jean Rosenberg**, présentée par M. Louis Fage.

L'élevage de l'œuf en anaérobiose le prive d'énergie d'origine respiratoire et permet d'apprécier, au moins qualitativement, l'importance de cet apport d'énergie pour la réalisation de la morphogenèse normale. Dans cette étude préliminaire nous limitons nos observations à la seule morphologie externe, segmentation et mouvements morphogénétiques, sans tenir compte des répercussions éventuelles sur la structure interne du germe ou de l'embryon.

1° Sur la ponte d'une seule femelle nous prélevons tous les jours plusieurs lots d'œufs qui sont placés en flacons fermés remplis d'eau bouillie; le développement est suivi de jour en jour;

2° toutes les 24 h un lot d'œufs de chacun des jours précédents est remis en eau courante ce qui nous permet d'étudier la répercussion de séjours de durée croissante en anaérobiose sur le déroulement ultérieur de la morphogenèse. Les expériences débutent à la fécondation et sont arrêtées à la fermeture du blastopore.

Pour les témoins, à la température de 8-9°, la gastrulation commence au bout de 5 jours; elle est terminée 12 jours après la fécondation.

Une nette différence de sensibilité à la diminution d'oxygène sépare les stades prégastruléens des stades de la gastrulation. Des œufs mis en eau bouillie juste après la fécondation accomplissent leur différenciation bipolaire et se segmentent à vitesse normale pendant les premières 48 h; puis le développement se freine progressivement : à 96 h les œufs en expérience ont 24 h de retard sur les témoins; à 144 h le retard est de 48 h et le septième jour les œufs meurent ayant atteint le début du stade gastrula alors que les témoins sont de jeunes neurula au 1/4 de l'épibolie.

Si les œufs sont placés en anaérobiose à des stades de plus en plus avancés de la segmentation nous obtenons toujours le même résultat : le développement se bloque en début de gastrulation lorsque les mouvements morphogénétiques vont démarrer.

La mise en route de ces mouvements marque donc l'avènement d'une période à grande consommation de O_2 et l'œuf devient beaucoup plus sensible aux conditions expérimentales. L'observation du mouvement

épibolique montrera que cette sensibilité s'accroît de façon continue jusqu'à la fermeture du blastopore.

La gastrula moyenne (à large blastocèle), privée d'oxygène, évolue normalement pendant les premières 24 h; comme les témoins elle devient une jeune neurula puis elle bloque son développement; la survie totale est de 5 jours. Des œufs mis en expérience aux stades d'épibolie 1/2 ou 3/4 ne poursuivent leur étalement que pendant une douzaine d'heures. Aux dernières étapes de la fermeture du blastopore la sensibilité devient maxima : un œuf dont le blastopore est à mi-chemin entre 3/4 et la fermeture (blastopore moyen) n'a guère progressé au bout de 48 h alors que pour les témoins l'occlusion complète est achevée après 12 h. On peut évaluer qu'au stade blastopore moyen l'épibolie cesse en moins de 4 h; le temps de survie s'abaisse à 72 h.

L'invagination gastruléenne est aussi arrêtée en anaérobiose. Au seul examen externe on ne peut préciser si sa sensibilité évolue parallèlement à celle de l'épibolie. Par contre elle subit beaucoup moins que l'épibolie le contre-coup d'un séjour prolongé en eau bouillie.

Des jeunes gastrula demeurent 1-2 jours dans les flacons puis sont reportées en eau courante; elles reprennent tout de suite leur développement et évoluent en un germe harmonieux, c'est-à-dire où les proportions relatives du disque embryonnaire et de l'embryon sont conformes à la normale.

Si l'anaérobiose est maintenue pendant 4 jours les œufs restent bloqués pendant 48-72 h après report en eau courante. Passé ce temps de « repos » certains œufs reprennent leur développement normal; sur d'autres, au contraire, l'épibolie est définitivement arrêtée tandis que l'invagination peut repartir; l'embryon s'organise et finalement s'étend sur toute la longueur du disque; les proportions relatives disque/embryon sont donc ici anormales. De tels germes ne paraissent pas être viables.

En résumé, les besoins en oxygène de l'œuf de *Salmo*, faibles pendant toute la période de segmentation, augmentent brusquement avec l'avènement de la gastrulation. Pour des œufs élevés dans une eau très appauvrie en oxygène le passage de la première étape du développement à la seconde est impossible.

Nos expériences ne prouvent pas que la segmentation peut s'effectuer en l'absence d'oxygène; elles montrent seulement que l'utilisation d'énergie, d'origine respiratoire, est très réduite pendant toute cette période. En effet nous ne sommes pas certains qu'il ne subsiste pas d'oxygène dans l'eau puisque nous n'avons pas, jusqu'à maintenant, mesuré le degré d'anaéorobiose réalisé; d'autre part l'œuf apporte dans son liquide périvitellin de l'oxygène dissous, en quantité très faible, mais peut-être suffisante pour permettre la segmentation.

EMBRYOLOGIE. — *Les modifications de la structure histologique des couches cellulaires enveloppant les canaux de Müller des fœtus mâles de Souris, au cours de la différenciation sexuelle des gonoductes.* Note de M. **Albert Raynaud**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Étude histologique des modifications de structure des assises cellulaires enveloppant le canal de Müller des fœtus mâles de Souris; rôle possible de ces assises, dans la régression de ce gonoducte.

Un certain nombre d'études ont été consacrées à la régression de l'épithélium des canaux de Müller des fœtus de sexe mâle, mais peu d'observations ont été faites sur les transformations des enveloppes mésenchymateuses de ces canaux, au cours de la vie fœtale; c'est l'étude de ces dernières modifications, chez l'embryon de Souris, qui fait l'objet de cette Note; mon matériel se compose d'une trentaine de fœtus de Souris des deux sexes, âgés de 13 à 17 jours, appartenant aux lignées XXX et XVII; les embryons ont été coupés en série et étudiés microscopiquement; voici, brièvement résumé, l'essentiel de mes observations basées sur l'étude des sections histologiques :

Première observation. — Au cours du jour 13 de la vie fœtale (embryons pesant de 100 à 150 mg) on note déjà quelques transformations dans les enveloppes de la portion crâniale (*ostium tubæ*) des canaux de Müller des fœtus de sexe mâle : noyaux hypertrophiés, dans un stroma plus fluide; quelques pycnoses présentes dans le stroma et dans l'épithélium Müllérien.

Deuxième observation. — C'est au cours du jour 14 de la vie fœtale que se produisent les modifications les plus importantes des enveloppes des canaux de Müller des fœtus de sexe mâle :

a. Au début du jour 14 (embryons pesant de 150 à 200 mg), trois modifications de la structure des enveloppes, sont décelables :

— le mésothélium bordant la partie distale du cordon uro-génital est mince, formé de cellules basses; il semble avoir proliféré et mêlé ses éléments aux cellules mésenchymateuses entourant le canal de Müller;

— au-dessous du mésothélium s'étagent plusieurs assises de cellules qui enveloppent le canal épithélial Müllérien : leurs noyaux sont turgescents ovoïdes ou très souvent sphériques et ont un suc nucléaire clair; ils sont très différents des petits noyaux plus colorés, ovoïdes ou très allongés, qui entourent le canal de Wolff;

— des pycnoses, souvent nombreuses, s'observent dans le tissu sous-jacent à l'épithélium Müllérien de l'*ostium tubæ* et dans l'épithélium lui-même de cette région du canal et dans une portion légèrement inférieure.

b. Pendant la deuxième moitié du jour 14 (fœtus pesant de 200 à 300 mg) les transformations sont plus nettes encore : autour du canal de Müller des

fœtus mâles, les assises sous-jacentes ont constitué un manchon cellulaire dense formé de quatre à cinq couches superposées, de cellules serrées, à noyau sphérique ou ovoïde, plus volumineux que les noyaux entourant le canal de Wolff et à suc nucléaire plus clair; à ce stade, on dénombre des pycnoses nombreuses dans ces assises enveloppant le canal de Müller et dans les cellules épithéliales du canal lui-même, qui est en régression. Cette différenciation cellulaire est particulièrement nette dans la moitié supérieure des canaux de Müller et va en s'amenuisant progressivement en direction caudale; elle est absente au niveau du cordon génital, elle ne se produit pas autour des canaux de Müller des fœtus femelles de la même portée; et nous n'avons observé aucune condensation cellulaire semblable dans les assises sous-jacentes au canal de Wolff des fœtus des deux sexes.

Troisième observation. — Dans un troisième stade, au cours du jour 15 de la vie fœtale (fœtus pesant de 300 à 450 mg) la condensation cellulaire autour du canal de Müller des fœtus mâles, est encore nette, mais dans la partie supérieure des canaux on trouve de très nombreuses pycnoses parmi les cellules de ces assises enveloppantes, ainsi que parmi les cellules du canal de Müller qui régresse fortement dans les deux tiers supérieurs de son trajet; aucune dégénérescence semblable n'a lieu parmi les cellules mésenchymateuses dans lesquelles se trouve le canal de Müller des fœtus femelles des mêmes portées; chez les fœtus mâles, la condensation cellulaire autour du canal de Müller diminue progressivement d'épaisseur en direction caudale; elle est visible jusqu'au voisinage de la partie supérieure du cordon génital; la partie terminale (caudale) des canaux de Müller a un épithélium encore élevé.

Dans les stades ultérieurs (16-17 jours), les canaux de Müller des fœtus mâles ont dégénéré sur une grande partie de leur trajet (supérieur et médian) ainsi que les cellules qui formaient une enveloppe autour d'eux; mais la condensation cellulaire est encore visible plus caudalement.

Discussion. — Des modifications, dans les enveloppes des canaux de Müller des fœtus mâles de Souris, se produisent donc au cours de la régression de ces canaux; ces transformations correspondent, dans leurs grandes lignes, à celles déjà observées par Brambell (¹) qui les a considérées comme de simples phénomènes de dégénérescence du mésenchyme.

Les observations nouvelles que j'apporte ici sur la succession de ces transformations et sur les modifications de la structure nucléaire des cellules enveloppant le canal de Müller, permettent toutefois d'envisager une autre interprétation de ces modifications. La turgescence, les modifications du suc nucléaire, des noyaux de ces cellules, la disposition en assises concentriques autour du canal de Müller, tout cela peut traduire une activité particulière de

(¹) *Proc. Roy. Soc.*, 102 B, 1927, p. 206.

ces cellules enveloppantes; or, à ces stades, apparaissent de nombreuses pycnoses dans l'épithélium Müllérien; il est possible que ces deux phénomènes, qui sont vraisemblablement déterminés par l'action du testicule fœtal, soient indépendants; mais il est aussi possible qu'un lien existe entre eux et que le premier régisse le second; dans ce cas, on pourrait admettre, à titre d'hypothèse de travail, que sous l'effet de l'action hormonale du testicule fœtal, les cellules enveloppant le canal de Müller, soient stimulées et contribuent par leur propre action, à la destruction de l'épithélium Müllérien (²).

EMBRYOGÉNIE EXPÉRIMENTALE. — *Inversion totale du sexe chez* Xenopus lævis *Daud. à la suite d'un traitement gynogène par le benzoate d'œstradiol, administré pendant la vie larvaire.* Note de M. **Louis Gallien**, présentée par M. Maurice Caullery.

Poursuivant l'analyse des actions des hormones sexuelles dans la différenciation du sexe chez les Amphibiens, nous avons éprouvé chez un Anoure inférieur, *Xenopus lævis* (famille des *Pipidæ*) le rôle du benzoate d'œstradiol.

Protocoles expérimentaux. — Deux séries sont considérées selon la concentration de l'hormone. Celle-ci est administrée en solution hydroalcoolique, ajoutée, pendant toute la vie larvaire, à l'eau des bacs d'élevages. L'eau et l'hormone sont renouvelées tous les 3 jours. La densité des élevages est établie, d'abord à raison de 10 têtards pour 1 l d'eau, puis de 5 têtards pour 1 l d'eau. Taille initiale des têtards : 15 mm. Durée moyenne de la vie larvaire : 3 mois. Les animaux sont sacrifiés, au plus tôt, un mois après la métamorphose, afin d'obtenir des gonades pleinement différenciées. Les dernières autopsies ont été faites à l'âge de 15 mois. Un prélèvement effectué dans un lot témoin élevé dans les mêmes conditions donne 5 ♀♀ : 6♂♂. Il s'agit d'une race différenciée à *sex-ratio* normale.

Série DK_1 : Concentration de l'hormone : 0,6 mg/1 l d'eau.

Série DK_2 : Concentration de l'hormone : 0,05 mg/1 l d'eau.

Pour chaque série, 48 têtards qui ont atteint ou dépassé la métamorphose ont été retenus. La mortalité, faible, fut comparable chez les témoins et les animaux en expérience.

Résultats. — Dans chacune des séries, 30 individus ont été autopsiés, le reste est actuellement encore en élevage. Dans la série DK_1, sur 30 Xenopes autopsiés, 29 étaient femelles, 1 était intersexué. Dans la série DK_2, les 30 animaux autopsiés étaient femelles. Les gonades sont des ovaires typiques, les canaux de Müller apparaissent normalement développés.

(²) Peut-être ces cellules exerceraient-elles, sur l'épithélium Müllérien, une action mécanique et une action chimique cytotoxique.

Ces résultats traduisent une action gynogène décisive du benzoate d'œstradiol. A l'exception du seul intersexué, qui doit s'interpréter, semble-t-il, comme un mâle génétique incomplètement inversé, la féminisation a été totale et les observations faites à ce jour permettent de penser que les animaux seront physiologiquement fonctionnels. Les conditions permettant, par croisement et analyse de la descendance, d'établir la nature de l'homodigamétie du sexe paraissant réalisées, une partie des lots en expérience est maintenue en élevage en vue de procéder à ces croisements.

Le résultat obtenu confirme une indication fournie par Witschi et Allison [1] dans une très brève communication. Il convient de remarquer qu'aucun effet de type paradoxal n'a été observé pour les deux concentrations très différentes utilisées. La réaction du Xenope au benzoate d'œstradiol est très comparable à celle que présentent les Urodèles (*Ambystoma, Pleurodeles*), à l'exception du fait que les canaux de Müller ont, chez le Xenope, un développement normal. On sait que le développement de ces canaux est inhibé chez les Urodèles à la suite d'un traitement larvaire gynogène.

BIOLOGIE. — *Mise en évidence d'une phytoagglutinine spécifique anti-*A_1 *chez le champignon* Clitocybe nebularis (Fr.) Quélet. Note (*) de Mlle **Andrée Tétry**, Mme **Éliane Sutton** et M. **Jean Moullec**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Étudiant une série de champignons récoltés aux environs de Paris, en vue de rechercher la présence d'agglutinines à l'égard des globules rouges humains, le *Clitocybe nebularis* a particulièrement retenu notre attention.

Technique. — De menus fragments découpés dans une petite partie du chapeau du *Clitocybe* sont placés dans de l'eau physiologique à 0,9 %. Après agitation, on laisse macérer pendant environ 36 h. Après centrifugation, on obtient un liquide clair, mais légèrement grisâtre.

Les tests d'agglutination ont été faits sur plaque d'opaline à la température du laboratoire, en mélangeant une goutte d'extrait de champignon et une goutte de chacun des échantillons de suspension globulaire à 2 % environ. La lecture était faite au bout de 10 mn.

L'extrait pur agglutine fortement les trois types de globules rouges humains, A, B, O. Les titrages donnent les résultats suivants avec les divers globules :

---

(1) *Anat. Rec.*, **108**, p. 590, abstracts, 1950.

(*) Séance du 30 novembre 1953.

Globules.	Extrait de Champignon. pur.	1/2.	1/4.	1/8.	1/16.	1/32.	1/64.
B	++	+	(+)	—	—	—	—
A_2	++	+	(+)	(+)	—	—	—
A_1	+++	+++	++	+	+	—	—
O	+++	++	++	(+)	(+)	—	—

+++, agglutination très forte et rapide; ++, agglutination forte; +, agglutination moins forte; (+), agglutination douteuse; —, pas d'agglutination.

Tous les globules sont donc agglutinés, mais les agglutinations offrent des intensités variables. Le titre de l'agglutinine à l'égard des globules A est plus élevé que celui de l'agglutinine à l'égard des globules B, ce dernier étant le plus faible. Ce fait nous incita à réaliser une absorption de l'extrait de champignon par les globules B, à raison de dix gouttes d'extrait pour deux gouttes de culot globulaire. Le comportement de l'extrait absorbé vis-à-vis des divers globules est indiqué dans le tableau suivant :

Globules.	Extrait de Champignon absorbé par les globules B. Pur.	1/2.	1/4.	1/8.	1/16.	1/32.	1/64.
B	—	—	—	—	—	—	—
A_2	—	—	—	—	—	—	—
A_1	+++	++	+	—	—	—	—
O	—	—	—	—	—	—	—

L'absorption de l'extrait par des globules O donne des résultats identiques :

	Globules. A_1.	A_1.	A_2.	B.	B.	B.	O.	O.	O.
Extrait de Champignon	+++	++	—	—	—	—	—	—	—

L'absorption avec de la salive inactivée de sujets sécréteurs appartenant aux groupes B ou O donne les mêmes résultats. La salive de sécréteur du groupe A_1 absorbe tout, mais la salive de sujets non sécréteurs du groupe O n'absorbe rien.

Pour une lecture en tube, l'optimum semblerait être à 37° (la différence est très faible) et l'extrait réagit aussi bien à la température du laboratoire.

L'extrait de Champignon renferme donc une agglutinine spécifique anti-A_1 tout à fait nette. La spécificité de l'agglutinine a été vérifiée sur des séries de globules A et toujours il a été possible de distinguer les globules A_1 qui étaient agglutinés, des globules A_2 qui ne l'étaient pas. Des extraits de Champignon âgés de vingt jours, conservés à 4° possédaient encore l'agglutinine spécifique anti-A_1.

D'autres espèces de *Clitocybe* étudiées par Bernheimer et Farkas (¹) n'agglutinent pas les globules rouges humains; comme chez les Angiospermes l'existence de phytoagglutinines spécifiques ou non spécifiques paraît être un caractère propre à une espèce déterminée et non au genre.

A notre connaissance c'est la première fois qu'une agglutinine spécifique est mise en évidence chez des Champignons Basidiomycètes.

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Essais d'hybridation entre deux formes rapportées jusqu'ici à l'espèce* Trigriopus fulvus *Fischer* (*Copepodes Harpacticoïdes*). Note de M. **Branko Božić**, présentée par M. Louis Fage.

Les essais de croisement entre la forme de Roscoff du Copépode *Tigriopus fulvus* et une « variété » morphologique *adriatica* rapportée jusqu'ici à la même espèce, ne permettent pas d'obtenir d'hybrides viables. La forme méditerranéenne doit donc être considérée comme une espèce, *Tigriopus adriatica*, distincte de *T. fulvus* et dont l'origine géographique est certaine.

Parmi les Copépodes Harpacticoïdes, l'espèce *Tigriopus fulvus*, telle qu'on la considère classiquement, constitue *a priori* l'un des matériels les plus favorables pour des recherches de systématique biologique. Cet Harpacticoïde est très fréquent et très abondant dans les cuvettes de la zone supérieure des marées; en raison de son adapatation à de grandes variations de salinité et de température, il peut être aisément cultivé au laboratoire.

En dehors de la forme type, définie, selon nous, par la description, soigneusement illustrée de G. O. Sars (¹), trois « variétés » ont été décrites jusqu'à présent, en fonction du seul critère morphologique : *northumbriensis* en Angleterre (Mistakidis) (²), *adriatica* à Rovinj (Rovigno) (Van Douwe) (³), *algirica* à Alger (Monard) (⁴). Nous résumons ici les résultats auxquels nous a conduits la comparaison de populations de *T. fulvus*, provenant de Roscoff et de Villefranche-sur-Mer.

La forme roscovite (R) correspond à l'espèce type de Sars; il est encore impossible de se prononcer sur la réalité des très minimes différences qu'elle présente avec la description classique. Les individus de Villefranche (V) appartiennent à la « variété » *adriatica* de *T. fulvus*, autant que permet

---

(¹) *J. of Immunology*, **70**, 1953, p. 196.

(¹) *An account of the Crustacea of Norway*, 5, Bergen, 1911.
(²) (*Dove Marine Laboratory Report*, 1949, n° **10**, p. 55).
(³) *Biol. Zentralblatt*, Leipzig, n° 33, 1913, p. 256.
(⁴) *Bull. Stat. d'Aquiculture et de Pêche de Castiglione*, 1937.

d'en juger la description un peu trop succincte de Van Douwe. Dans les élevages suivis depuis août 1952, tous les caractères distinctifs entre les populations R et V se sont révelés constants; leur étude détaillée fera l'objet d'un Mémoire ultérieur. Signalons simplement que les plus nets portent sur la taille, l'ornementation de l'article basal de l'antenne chez la ♀, la garniture sétigère des P 5 et de la furca.

Des essais d'hybridation ont été tentés entre les deux formes ; les résultats des croisements ♂ R × ♀ V et des croisements réciproques ♂ V × ♀ R sont différents, sans que nous ayons jamais pu obtenir d'hybrides viables.

La fécondation des femelles R par des mâles V est effective, mais les nauplii résultant de tels accouplements sont faibles et la mortalité est très élevée dès l'éclosion. Une fois seulement, nous pensons avoir obtenu quelques nauplii du stade II, sans que nous ayons pu nous en assurer de façon définitive, mais, dans tous les autres essais, le développement nauplien n'a pas dépassé le stade I. Dans toutes les expériences, tous les nauplii sont morts au bout de quelques jours.

Les croisements réciproques, ♀ V × ♂ R, n'aboutissent jamais à la production de nauplii. Malgré une attraction sexuelle normale exercée par les femelles V sur les mâles R, l'accolement des spermatophores ne se produit pas et la phase « *in copula* », qui normalement ne dépasse pas quelques jours, se prolonge et peut se poursuivre pendant plus de deux mois, c'est-à-dire pendant toute la période où la femelle pondra ses œufs non fécondés. Il se peut que la taille trop petite des femelles V inhibe, chez les mâles R, les réflexes nécessaires à l'accomplissement de l'acte final de l'appariement.

La forme type nordique de *Tigriopus fulvus* et la « variété » méditerranéenne *adriatica* rapportées jusqu'ici à la même espèce sont donc, de toute manière, suffisamment séparées actuellement, physiologiquement et génétiquement, pour que toute tentative d'hybridation, dans des conditions qui suppriment cependant l'isolement géographique naturel, soit vouée à l'échec. Il en résulte que, bien que les différences morphologiques entre les deux formes soient apparemment peu importantes et qu'une attraction sexuelle normale s'exerce entre elles, la « variété » *adriatica* doit être considérée comme une espèce, que nous appellerons *Tigriopus adriatica*, distincte de *T. fulvus*. L'origine de ces deux espèces, par isolement géographique dans deux pays de populations provenant d'une même forme ancestrale, ne saurait faire de doute.

Les rapports taxonomiques entre les autres « variétés » seront analysés ultérieurement.

PHYSICOCHIMIE BIOLOGIQUE. — *Propriétés physiques de l'acide désoxyribonucléique traité par le chlorhydrate de choline.* Note de M. **Louis-René Rey**, transmise par M. Albert Policard.

Des solutions aqueuses de désoxyribonucléate de sodium pur et hautement polymérisé préparé à partir du thymus de veau sont traitées par de faibles quantités de chlorhydrate de choline. L'étude de leur viscosité et de leur biréfringence d'écoulement permet de conclure à une baisse des interactions électriques dans la solution et à un raccourcissement de la molécule.

Selon des schémas récents ([1]) la molécule d'acide désoxyribonucléique serait constituée par une double chaîne polynucléotide hélicoïdale qui fixerait, en solution, une certaine quantité d'eau périphérique ([2]). On peut concevoir une solution de désoxyribonucléate de sodium comme un liquide contenant des macromolécules ou agrégats macromoléculaires fortement assymétriques, soumis à de multiples interactions électriques et possédant ainsi un caractère hautement structural. La viscosité anormalement élevée des solutions de désoxyribonucléate est une conséquence directe de leur rigidité.

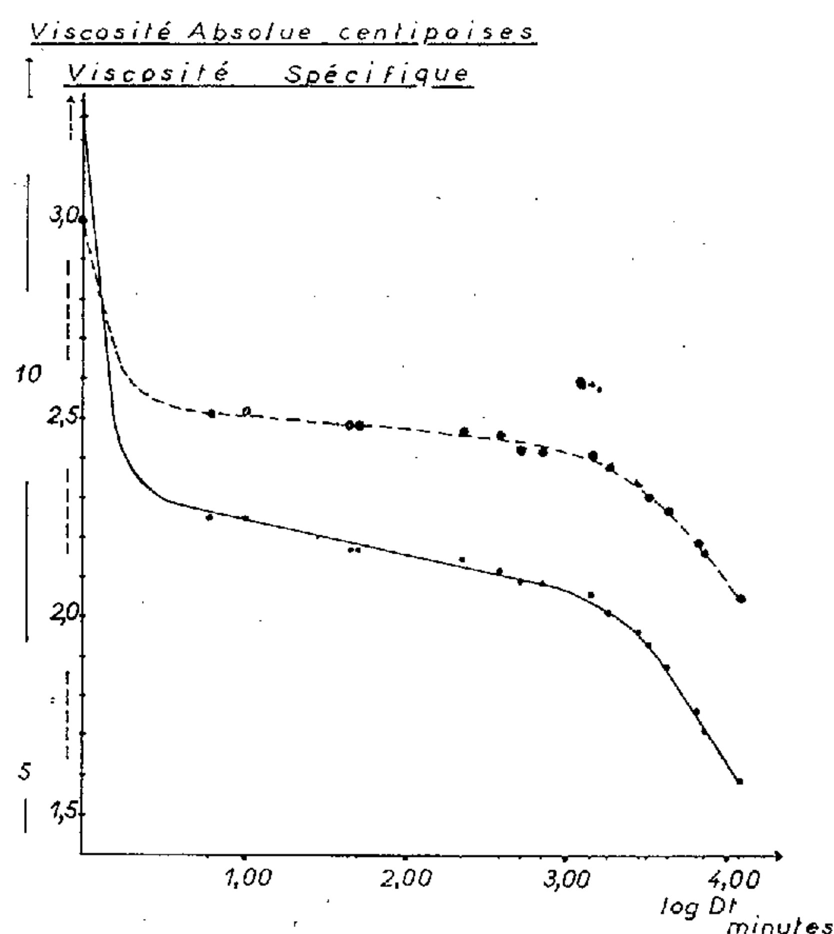
Nous avons préparé ([3]) à partir du thymus de veau un acide désoxyribonucléique pur, exempt de protéines (test de Sakaguchi négatif) et hautement polymérisé. Les mesures de viscosité ont été effectuées au viscosimètre de Höppler. Dans une première série d'expériences nous avons suivi les variations en fonction du temps de la viscosité de solutions aqueuses de désoxyribonucléate de sodium traitées par de faibles quantités de chlorhydrate de choline (*figure*).

Dès l'addition du sel, on constate une baisse très importante de la viscosité qui se poursuit régulièrement pendant une dizaine de jours si l'expérience est conduite en conditions stériles pour éviter toute intervention bactérienne. On pourrait penser à une dépolymérisation du désoxyribonucléate de sodium mais nos expériences d'ultracentrifugation montrent que la constante de sédimentation ne varie pas. De même, les diagrammes de diffusion n'accusant pas de variations sensibles, cette hypothèse ne peut être retenue.

Le chlorhydrate de choline, par sa nature d'électrolyte, amène dans la solution un grand nombre d'ions. L'ion positif est un ion de grande taille, à symétrie centrale et par encombrement mécanique il disloque plus ou moins le réseau macromoléculaire. Ceci, joint à l'effet d'écran que sa charge positive provoque par apparition entre des charges négatives, réduit vraisemblablement encore plus la répulsion électrostatique. La cohésion de la solution s'en trouve fortement affectée et la viscosité baisse.

([1]) J. D. Watson et F. H. C. Crick, *Nature*, 171, 1953, p. 737.
([2]) B. Jacobson, *Nature*, 172, 1953, p. 666.
([3]) J. M. Gulland, D. O. Jordan et C. J. Threlfall, *J. Chem. Soc.*, 1947, p. 1129.

Il n'est pas impossible alors d'imaginer que la molécule de désoxyribonucléate, libérée de ses contraintes électriques, tende à évoluer vers une forme plus stable et se raccourcisse en réduisant son asymétrie. C'est pourquoi dans une deuxième série d'expériences nous avons étudié les variations de la biréfringence



Variation en fonction du temps de la viscosité d'une solution dans l'eau distillée à 0,250 % de désoxyribonucléate de sodium traitée par 0,002 M de chlorhydrate de choline à 40°C en conditions stériles. En *trait plein :* viscosité absolue en centipoises η; en *pointillé :* viscosité spécifique $\eta_{sp} = \mathrm{Log}_e(\eta/\eta_0)$, η_0 étant la viscosité du solvant (eau distillée).

d'écoulement des solutions de désoxyribonucléate de sodium sous l'action du chlorydrate de choline. Les solutions s'écoulent entre deux cylindres coaxiaux et le gradient de vitesse leur est appliqué par la rotation uniforme du cylindre central; on observe parallèlement à l'axe des cylindres et le changement de couleur d'une lame teinte sensible permet d'apprécier la valeur absolue du retard de la lumière transmise. Le tableau groupe les résultats de mesures effectuées sur une solution à 0,250 % de désoxyribonucléate de sodium dans l'eau distillée traitée par 0,002 M de chlorhydrate de choline à 40°C. L'addition du sel provoque une diminution importante de la biréfringence d'écoulement. Nous l'attribuons à un raccourcissement de la molécule.

Temps (m).	Retard (mμ).	Épaisseur de la solution (mm).	Biréfringence calculée.
0	180	25	$7,2.10^{-6}$
2	100	25	$4,0.10^{-6}$
4	60	25	$2,4.10^{-6}$
6	50	25	$2,0.10^{-6}$
8	50	25	$2,0.10^{-6}$
10	50	25	$2,0.10^{-6}$

Nous admettons que l'action du chlorhydrate de choline sur les solutions aqueuses de désoxyribonucléate de sodium entraîne une baisse des interactions électriques à l'intérieur de la solution. Il en résulte, peut-être par spiralisation, un raccourcissement de la molécule.

TOXICOLOGIE. — *Sur la toxicité de cultures d'*Alternaria tenuis *Auct. isolé à partir de grains de* Lolium temulentum *L.* Note de MM. **Jean Chaze**, **Louis Thieblot** et **Jean Lagarde**, présentée par M. Raoul Combes.

Les spores d'un *Alternaria* et des débris de grains d'Ivraie enivrante ayant été décelés dans les farines de Pont-Saint-Esprit, on a recherché la toxicité de ces formations et montré que les cultures pures d'*A. tenuis* issu de grains de *Lolium temulentum* effectuées sur des milieux amylacés acquièrent des propriétés toxiques et mortelles envers les souris.

L'examen micrographique des farines de Pont-Saint-Esprit a décelé la présence de nombreux microorganismes étrangers, entre autres des spores intactes d'*Alternaria* et des amas brunâtres semblant correspondre à l'enveloppe desdites spores après leur germination, des fragments de mycélium non identifiables, ainsi que des cellules caractéristiques du péricarpe de *Lolium temulentum* L. Par ailleurs, on a retrouvé sur les trémies de mouture des semences de la même Graminée toxique. Ces faits nous ont engagés à rechercher quel était le comportement du Champignon commensal de l'Ivraie énivrante isolé et cultivé sur des suspensions de farines (panifiables ou non) et sur d'autres substrats organiques stérilisés, et à éprouver ensuite la toxicité de tels milieux sur des souris.

Le Champignon a été isolé et cultivé suivant les techniques signalées antérieurement par l'un de nous (1). Dans aucun des milieux, il ne s'est formé de cristaux de Florence, caractéristiques de la choline, tels qu'ils apparaissent lors de la germination des graines de *Lolium temulentum* infestées (1). Nous avons ainsi obtenu un *Alternaria* déterminé spécifiquement par F. Mangenot comme étant *Alternaria tenuis Auct.* Cette espèce diffère de celles qui ont déjà été isolées : *Chætomium Kunseanum* (Günnewig), *Epichloæ typhina* (Mlle Sampson), mycélium stérile (Chaze), et présente les propriétés originales suivantes :

1° Exposés à l'air, les filtrats de certains milieux où l'*Alternaria* a végété pendant plus de 20 jours ne permettent pas le développement des germes bactériens et surtout fongiques de l'atmosphère. Ce comportement est à rapprocher de celui qu'ont signalé Darpoux et ses collaborateurs pour une souche d'*A. solani* (2).

(1) *Comptes rendus*, 198, 1934, p. 840; 203, 1936, p. 885; *Ann. Sc. Nat. Bot.*, 10e série, 9, 1937, p. 43.

(2) *Annales des Épiphyties*, n° 4, 1952, p. 423.

2° Nous avons expérimenté, par voie buccale, sur 200 souris mâles environ, soit des filtrats de cultures, soit du mycélium lavé, soit un mélange de mycélium et de ses substrats. Nous avons seulement retenu comme signe caractéristique la mort de l'animal survenue du troisième au vingtième jour (il n'a pas été tenu compte des décès survenus au delà de cette période).

Parmi les 16 milieux utilisés, les décoctions de farine (25 à 600 °/₀₀) provoquent 86 % de décès, les grains de blé et le pain du commerce dit « complet », 100 %. Par contre, la mortalité est nulle pour les décoctions de carotte, gélosées ou non. Un certain nombre de milieux, tels la peptone, n'ont pas été pris en considération, bien que le pourcentage de décès puisse atteindre 80 %, ce pourcentage étant le même chez les témoins.

Chez les animaux décédés dans les conditions sus-indiquées, l'examen histologique montre un état congestif du foie, avec dilatation considérable des vaisseaux et présence de nombreux globules rouges. Les travées sont comprimées entre les capillaires dilatés. On observe de petits infiltrats lymphocytaires disséminés. De son côté, le rein accuse un aspect congestif, certains tubes contournés perdent leur lumière et ont une structure homogène. L'aspect des glomérules demeure normal.

L'un des animaux ayant succombé à une ingestion de farine à 25 °/₀₀, où le mycélium avait végété à une température de 4°, présente des lésions légèrement différentes : foie extrêmement altéré avec des microabcès par places, paroi des veines épaissies, travées hépatiques non reconnaissables. L'aspect cytologique évoque l'idée d'une dégénérescence amyloïde. Pour le rein, glomérules congestionnés, présence en un point de plusieurs abcès constitués par du tissu nécrosé et des polynucléaires à noyaux pycnotiques. Dans ce cas, les lésions témoignent donc d'une dégénérescence amyloïde, que la souris peut subir d'une manière très rare, spontanément ou sous l'influence de causes variées (toxiques ou infectieuses).

3° L'ingestion de milieux à toxicité mortelle (par exemple, la farine infectée) demeure sans effet (1 décès sur 31, soit 3 %) lorsque l'animal a résisté à un traitement antérieur n'ayant provoqué qu'une mortalité partielle ou nulle.

4° Au cours de nos recherches, nous avons pris connaissance des travaux de savants russes ([3]) signalant les accidents graves (« angine septique », « aleucie toxi-alimentaire », etc.) provoqués chez l'Homme et chez certains animaux (en particulier le Chat) par l'absorption, d'une part, de blé mis en silo pendant l'hiver et sur lequel *Fusarium sporotrichioides* avait végété spontanément, d'autre part, pour les animaux, de cultures pures de ce Champignon.

([3]) Traduction résumée dans *Revue de Mycologie*, **17**, 1952, p. 179.

Nous nous sommes efforcés de créer des conditions analogues pour le développement d'*A. tenuis* : des grains de blé non stérilisés, légèrement humidifiés, ont été placés, après ensemencement d'*Alternaria*, en flacons hermétiquement clos, à une température moyenne de 4° pendant trois mois. L'expérimentation sur les souris ne permet pas de tirer des conclusions nettes et mériterait d'être reprise. Il y a tout lieu de croire que les conditions optimales du développement d'*A. tenuis* et de l'élaboration de la toxine n'étaient pas alors réalisées.

Conclusions. — Notre expérimentation démontre surtout qu'*A. tenuis* extrait des grains de *Lolium temulentum* et cultivé sur des milieux amylacés présente des propriétés mortelles envers les souris. L'existence de lésions constantes, hépatiques et rénales, vient à l'appui de cette toxicité. Mais il n'a pas été établi qu'un tel comportement soit commun aux diverses souches considérées comme saprophytes du sol ou parasites faibles des plantes.

PATHOLOGIE DES INSECTES. — *Au sujet de l'action de la température sur le développement d'une tumeur héréditaire chez la Drosophile* (Drosophila melanogaster *Meig.*). Note (*) de M. **Sabbas Ghelelovitch**, présentée par M. Émile Roubaud.

Le traitement thermique supprime la formation de toutes les tumeurs qui auraient pu virtuellement se développer chez un individu, ou n'en supprime aucune. Son action ne s'exerce donc pas directement sur les tumeurs mais indirectement, par l'intermédiaire de l'organisme.

J'ai signalé dans une Note antérieure [1] que le séjour des larves pendant 24 h à 30° C suffisait pour inhiber la formation des tumeurs chez une partie des individus. Dans ce travail je n'ai considéré le caractère « tumeur » que du point de vue qualitatif, les individus n'étant classés qu'en deux catégories : avec ou sans tumeurs. Mais ce caractère peut être envisagé aussi du point de vue quantitatif, selon le nombre des tumeurs développées. Cette dernière façon d'envisager le phénomène permet de pousser plus loin l'analyse de son déterminisme.

En effet, l'absence des tumeurs chez une partie des individus ayant subi l'action du chauffage peut être due à deux mécanismes différents : soit que le chauffage agisse à l'échelle de la *tumeur*, en diminuant d'une même manière sa probabilité de formation chez tous les individus et augmentant, par conséquent, la probabilité pour qu'un individu n'en forme aucune; soit que le chauffage agisse à l'échelle de l'*individu* en inhibant la formation de

---

(*) Séance du 30 novembre 1953.

(1) *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 1445.

toutes les tumeurs susceptibles de se développer chez un individu donné, sans influencer en quoi que ce soit le développement des tumeurs chez d'autres.

Pour répondre à cette question, j'ai fait une étude statistique de la distribution des tumeurs chez les témoins et chez les mouches issues des larves chauffées. Il en est ressorti que le chauffage, tout en supprimant la formation des tumeurs chez une partie des mouches, ne modifie pas le nombre moyen de tumeurs développées chez d'autres ayant apparemment échappé à son action.

Cette constatation n'exclut pourtant pas, *a priori*, la possibilité de toute action du chauffage à l'échelle de la tumeur. En effet, j'ai pu montrer que le nombre de tumeurs qu'on observe chez une mouche doit, du fait de l'existence d'une certaine interaction inhibitrice, être inférieur au nombre de tumeurs initialement formées ([2]). Ce phénomène peut masquer l'effet de la température, si ce dernier s'exerce aux stades initiaux de la tumorigénèse. Une diminution du nombre des tumeurs initiales peut, en supprimant ou en diminuant leur interaction, ne pas se répercuter en apparence sur le nombre des tumeurs formées définitivement.

Cependant, cette possibilité est exclue, d'une part, par le fait que la distribution statistique des individus d'après le nombre des tumeurs qu'ils présentent est sensiblement la même pour les lots témoins et pour les lots expérimentaux et, d'autre part, parce que le nombre d'individus sans tumeurs peut dépasser significativement le nombre théorique trouvé pour la classe 0 de la série de Poisson, calculé d'après les données de l'expérience. Or, ces faits sont incompatibles avec l'hypothèse envisagée. En particulier, dans le cas où l'action du chauffage s'exercerait directement sur la tumeur, le nombre d'individus sans tumeurs aurait pu être *au plus* égal à la classe 0 de la série de Poisson.

Lot.	Classe 0 de la série de Poisson.	Répartition des mouches d'après le nombre de tumeurs présenté. 0.	1.	2.	>2.	Nombre total d'individus.	Nombre moyen de tumeurs par mouche. Lot entier.	Ayant au moins une tumeur.	Distribution des mouches avec tumeurs x_2.	Degrés de liberté.
cl tu témoins	61,6	59	63	41	15	178	1,07±0,07	1,61±0,07	3,08	2
cl tu chauffés	206,3	235	50	18	11	314	0,42±0,04	1,54±0,09		
F_1 de ♀ *cl tu* × ♂ *tu vg bw* :										
♀♀ témoins	16,2	2	37	30	6	75	1,53±0,07	1,58±0,08	2,71	2
♀♀ chauffées	70,8	76	44	20	7	147	0,73±0,08	1,51±0,09		
F_1 de ♀ *tu vg bw* × ♂ *cl tu* :										
témoins	48,6	16	102	69	18	205	1,44±0,05	1,57±0,05	0,05	1
chauffés	95,0	102	8	4	2	116	0,20±0,05	1,64±0,25		

([2]) *Comptes rendus*, **236**, 1953, p. 2279.

Il faut donc conclure que le chauffage supprime toutes les tumeurs qui auraient pu virtuellement se développer chez un individu, ou bien n'en supprime aucune. L'action de la température, par conséquent, ne se fait pas sentir directement sur la tumeur; c'est une action indirecte qui s'exerce par l'intermédiaire de l'organisme de la larve.

MÉDECINE EXPÉRIMENTALE. — *Comportement de sérums humains vis-à-vis des antigènes rickettsiens du groupe boutonneux pourpré et des antigènes du groupe de la psittacose.* Note de MM. **Paul Giroud, Paul Le Gac, Francis Roger** et M[lle] **Nicole Dartois**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Nous montrons que très souvent des sérums réagissant vis-à-vis de l'antigène boutonneux pourpré, mais qui ne proviennent pas de boutonneuse classique avec escarre, réagissent aussi à l'antigène de la psittacose. Il s'agit soit de sujets ayant présenté des formes exanthématiques pures, soit des hyperthermies sans autres symptômes, soit des syndromes pulmonaires, soit des syndromes méningés.

Au cours de nos prospections africaines nous avions été frappés par les affections survenant en pleine savane ou aux limites de la forêt. Dans un cas, il y avait toutes les possibilités de contamination par des rickettsies, comme nous l'avons montré, ces sujets étant généralement des chasseurs de rongeurs ou de gros gibiers sur lesquels les parasites sont innombrables. Dans l'autre, il s'agissait de travailleurs de la forêt ne chassant que des singes et c'est dans la forêt, où les parasites sont rares, que les perroquets viennent se percher pour la nuit. Tous ces malades réagissaient spectaculairement à l'auréomycine ou à la chloromycétine. Il s'agissait donc d'affections relevant d'agents pathogènes sensibles à ces antibiotiques. Aussi avons-nous été amenés à comparer les résultats obtenus pour ces sérums avec les antigènes du groupe boutonneux-pourpré et l'antigène de la psittacose qui répond, non seulement aux affections transmises par des perroquets et divers oiseaux, mais aussi à des affections humaines, en particulier, pulmonaires, ganglionnaires et aussi à des affections du bétail.

Antigènes utilisés. — Les antigènes boutonneux pourprés étaient utilisés soit suivant notre technique de micro-agglutination, soit en fixation du complément. Ils avaient été produits soit en culture pulmonaire, soit sur œuf avec une souche provenant d'un cas typique de fièvre boutonneuse avec éruption et tache noire (souche Y 9 de notre nomenclature), provenant d'Afrique du Nord et que nous devons à Paul Durand.

Les antigènes de référence provenaient du laboratoire de Montana et avaient été fabriqués par D. B. Lackmann. Ils représentaient non seulement l'antigène de la fièvre boutonneuse mais celui de la fièvre pourprée, de la fièvre maculeuse, de la fièvre du Nord du Queensland, de la fièvre par piqûres de tiques d'Afrique du Sud.

L'antigène type psittacose était représenté par un antigène œuf de H. R. Cox et qui correspond à l'antigène psittacose-lymphogranulomatose et par un antigène personnel produit par culture pulmonaire avec la souche Larufa, souche argentine provenant de perroquet et qui nous fut remise par B. Badudieri de Rome.

Résultats. — De premiers essais nous avaient montré que les boutonneuses classiques avec exanthème et tache noire provenant soit d'Afrique du Nord, soit du littoral méditerranéen, ne réagissaient pas à l'antigène psittacose mais que, par contre, certains sérums, mais non tous, provenant des régions les plus diverses, réagissaient sur les deux antigènes; comme si la culture d'un antigène non typique permettait sur l'homme, dans certaines conditions, la production d'anticorps plus étendus, permettant de rapprocher des antigènes jusqu'à présent séparés.

On sait du reste que certains auteurs, dont Coles, ont toujours rangé l'agent de la psittacose parmi les rickettsies, opinion qui est aussi la nôtre et que le premier nom qui lui a été donné par Lillie fut celui de R. psittaci.

Voici maintenant les résultats sérologiques que nous avons obtenus avec ces divers antigènes sur des sérums provenant d'Afrique ou de France et se rapportant soit à des fièvres boutonneuses typiques, soit à des syndromes exanthématiques, soit à des syndromes méningés, soit à des syndromes pulmonaires, soit à des hyperthermies simples.

Dans 4 cas de fièvre boutonneuse classique avec escarre, 4 sérums réagissent à l'antigène boutonneux pourpré, aucun ne réagit à l'antigène psittacose.

Dans 2 cas de fièvre exanthématique sans escarre, 2 sérums réagissent à l'antigène boutonneux et 2 à l'antigène de la psittacose.

Dans 9 syndromes méningés, 8 réagissent à l'antigène boutonneux et 5 à l'antigène de la psittacose.

Dans 11 syndromes pulmonaires aigus, 10 réagissent à l'antigène boutonneux et 5 à l'antigène de la psittacose.

Sur 6 hyperthermies sans autres symptômes 4 étaient positifs sur l'antigène boutonneux et 4 sur l'antigène de la psittacose.

Ces constatations posent une question importante. Existe-t-il un antigène commun entre ces deux groupes si proches et cependant éloignés maintenant mais qui peuvent se rencontrer aussi bien chez l'Homme que chez les animaux?

La séance est levée à 16 h 10 m.

L. B.

ERRATA.

(*Comptes rendus* du 19 octobre 1953.)

Note présentée le même jour, de MM. *Léon Binet, Maurice V. Strumza* et Mme *Inès Wesley*, Variations de la résistance à l'anoxie chez l'animal éveillé :

Page 859, 2e ligne du titre, *au lieu de* Inès Vesley, *lire* Inès Wesley.

Note présentée le 12 octobre 1953, de M. *Nicolas A. Popov* et Mme *Catherine Popov*. Contribution à l'étude des fonctions corticales chez l'Homme, par la méthode des réflexes conditionnés électrocorticaux. Action de l'alcool sur les images consécutives et leur conditionnement. I. :

Page 930, 4e ligne du titre, *au lieu de* Mlle Catherine Popov, *lire* Mme Catherine Popov.

Note présentée le 12 octobre 1953, de MM. *Jacques Charrier* et *Denis Papée*, Étude par analyse thermique différentielle et au microscope des produits de décomposition des hydrates d'alumine :

Page 898, 7e ligne en remontant, *au lieu de* Clarck, *lire* Clark.
» » note de bas de page (2), *au lieu de : Bull. Soc. Chim.*, 1953, p. 424, *lire : Comptes rendus*, 234, 1952, p. 1366.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

OUVRAGES REÇUS PENDANT LES SÉANCES DE NOVEMRRE 1953.

Théorie des fonctions aléatoires, par ANDRÉ BLANC-LAPIERRE, et ROBERT FORTET. Préfacc de G. DARMOIS. Paris, Masson, 1953; 1 vol. 24,5 cm (présenté par M. Émile Borel).

Congrès géologique international. XIX[e] session. Alger, 1952. Série : *Maroc*. N° 1. Livret-guide de l'excursion C39. *Gisements miniers du sud marocain* (*Minéralogie et Métallogénie*), par G. JOURAVSKY et F. PERMINGEAT. N° 2. *Gisements miniers du nord marocain* (*Géologie et Métallogénie*), par J. AGARD et J. BOULADON. N° 3. Livret-guide des excursions A 37 et C 37. Pétrographie du Maroc, par E. RAGUIN. N° 4. Livret-guide de l'excursion A 34. *Haut-Atlas central*, par G. DUBAR. N[os] 5 et 6. Livret-guide des excursions générales A 30 et C. G. *Géologie du Maroc*. Fasc. 1 : *Oudja à Marrakech*, par PAUL FALLOT, avec la collaboration de P. LÉVÊQUE et B. OWODENKO, des Géologues de la Société chérifienne des pétroles et du Service géologique du Maroc. Fasc. 2. *Marrakech à Rabat*, par PAUL FALLOT, avec la collaboration de M. GIGOUT et des géologues du Service géologique du Maroc. N[os] 7, 8 et 9. Livret-guide des excursions A 31 et C 31. *Maroc septentrional* (*chaîne du Rif*). Partie A. *Généralités et partie orientale de la chaîne*, par PAUL FALLOT, J. DE LIZAUR, J. MARÇAIS et G. SUTER, avec la collaboration de E. STRETTA. Partie B. *Partie occidentale de la zone du protectorat français*, par R. G. LÉVY et R. TILLOY. Partie C. *Partie occidentale de la zone du protectorat espagnol*, par PAUL FALLOT et A. MARIN. N° 10. Livret-guide de l'excursion A 36. *Anti-Atlas occidental*, par G. CHOUBERT, avec la collaboration de H. HOLLARD. N° 11. Livret-guide de l'excursion C. 36. *Anti-Atlas central et oriental*, par G. CHOUBERT, L. CLARIOND et J. HINDERMEYER. N[os] 12 et 13. Livret-guide de l'excursion C 33. *Haut-Atlas et Anti-Atlas occidentaux*. Fasc. 1 : *Généralités*, par R. AMBROGGI et L. NELTNER, avec la collaboration de G. CHOUBERT, pour l'Anti-Atlas et M. GIGOUT, pour la Meseta. Fasc. 2. *Description de l'itinéraire*, par R. AMBROGGI et L. NELTNER, avec la collaboration de R. BOURGIN et G. CHOUBERT pour l'Anti-Atlas, M. GIGOUT pour la Meseta. N° 14. Livret-guide des excursions A 38 et C 38. *Hydrogéologie et géologie appliquée aux grands travaux*, par A. ROBAUX, avec la collaboration de P. LÉVÊQUE et des géologues du Centre des études hydrogéologiques. N° 15. Livret-guide de l'excursion C 40. *Géomorphologie du Maroc* (*Étude de quelques aspects régionaux*), par J. DRESCH, F. JOLY et P. RAYNAL. Rabat, 1952; 15 fasc. 21,5 cm.

Observatoire de Paris. *Atlas de profils lunaires*, par TH. WEINER, Paris, 1952. Ouvrage publié avec le concours du Centre national de la recherche scientifique. Paris, 1951; 1 fasc. 76 cm (présenté par M. A. Danjon).

The Catalogue of Kyushu University. Fukuska, 1952; 1 fasc. 21 cm.

Physiology of mycorrhizal relations in Plants, by ELIAS MELIN. Reprinted from *Annual Review of Plant physiology*. Vol. IV. Uppsala, 1953; 1 fasc. 22 cm.

Transfer of Radioactive phosphorus to Pine Seedlings by Means of mycorrhizal Hyphæ, by ELIAS MELIN et HARALD NILSSON. Reprinted from *Physiologia Plantarum.* Vol. III, 1950; 1 fasc. 23 cm.

Transport of labelled nitrogen from an ammonium source to Pine seedlings through mycorrhizal mycelium, by ELIAS MELIN et HARALD NILSSON. Reprinted from *Svensk Botanisk Tidskrift.* Bd 46, H. 3-4, 1952; 1 fasc. 23,5 cm.

Transfer of Labelled nitrogen from glutamic acid to Pine Seedlings through the mycellium of Boletus variegatus (Sw) Fr., by ELIAS MELIN et HARALD NILSSON. Uppsala University, 1953; 1 épreuve photographique 19,5 cm.

Gouvernement général de l'Afrique équatoriale française. Carte géologique de reconnaissance à l'échelle de 1/500000e. Levés effectués de 1947 à 1950. *Notices explicatives sur les feuilles Berbérati-Ouest* et *Berbérati-Est,* par G. et J. GÉRARD. Paris, Imprimerie nationale, 1953; 2 fasc. 24 cm.

Les conquêtes de la pensée scientifique, par G. CAHEN, in *Les heures scientifiques.* Paris, Dunod, 1953; 1 vol. 21,5 cm.

Cours de physique industrielle, par ADRIEN MONDIÉZ. T. I. *Écoulement des fluides à travers les orifices, tuyères et conduites, cheminées, ventilateurs, appareils à jet, transmission de la chaleur.* Préface de JOSEPH PÉRÈS, deuxième édition, revue et augmentée. Paris, Gauthier-Villars, 1954; 1 vol. 25 cm.

Encyclopédie entomologique. XXVII. *Catalogue illustré des lucanides du globe,* par ROBERT DIDIER et EUGÈNE SÉGUY. *Texte.* Paris, Paul Lechevalier, 1953; 1 vol. 25 cm (présenté par M. P.-P. Grassé).

Id. — *Atlas.* Paris, Paul Lechevalier, 1952; 1 vol. 27 cm (présenté par M. P.-P. Grassé).

Résistance des matériaux théorique et expérimental, par ROBERT L'HERMITE. T. I. *Théorie de l'élasticité et des structures élastiques.* Paris, Dunod, 1954; 1 vol. 24,5 cm.

Université de Paris. Les Conférences du Palais de la Découverte. Série A. N° 172 : *La recherche scientifique en mathématiques,* par PAUL MONTEL. N° 173 : *La réponse de l'effecteur laryngien aux impulsions neuro-endocrino-végétatives dans le chant,* par RAOUL HUSSON. N° 175 : *Les administrateurs, les techniciens et les savants,* par CHARLES PLATRIER. N° 178 : *La tâche des sciences humaines en Afrique noire,* par H. DESCHAMPS. N° 179 : *Quelques aspects actuels du problème général du bruit,* par P. CHAVASSE. N° 180 : *L'Univers est-il en expansion?,* par PAUL COUDERC. N° 181 : *La lumière des météores,* par ÉTIENNE VASSY. Série D. N° 16 : *De Descartes à Newton par l'école anglaise,* par RENÉ DUGAS. N° 20 : *Les édifices hospitaliers à travers les âges,* par ERNEST WICKERSHEIMER. N° 21 : *La naissance de la cristallographie,* par R. HOOYKAAS. 10 fasc. 18 cm.

(*A suivre.*)

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE ANNUELLE DES PRIX DU LUNDI 14 DÉCEMBRE 1953.

PRÉSIDENCE DE M. AUGUSTE CHEVALIER.

M. **AUGUSTE CHEVALIER** prononce l'allocution suivante :

MES CHERS CONFRÈRES,

L'année qui va finir son cours a vu disparaître sept de nos Confrères et quatre de nos Correspondants; nous voulons rappeler leur pieux souvenir.

JEAN BECQUEREL, Membre de la Section de Physique depuis 1946, professeur honoraire au Muséum National d'Histoire naturelle, s'est éteint le 4 juillet 1953 à Sainte-Marguerite, près de Pornichet, en Bretagne, où il était allé se reposer.

Né le 5 février 1878 à Paris, il sortit de l'École Polytechnique dans le corps des Ingénieurs des Ponts et Chaussées. Il fut bientôt nommé Assistant à la Chaire de Physique appliquée aux Sciences naturelles, Chaire occupée et illustrée depuis plus d'un siècle par son arrière-grand-père Antoine, son grand-père Edmond et son père Henri, l'illustre découvreur de la radioactivité, mort au Croisic le 24 août 1908. Notre regretté Confrère Jean Becquerel allait lui succéder presque immédiatement comme Professeur au Muséum et à l'École Polytechnique.

Dans la séance de notre Académie du 15 juillet dernier, M. Frédéric Joliot a résumé l'œuvre scientifique de Jean Becquerel, rappelant qu'il avait été initié de très bonne heure à la physique par son grand-père et son père.

Ses travaux ont porté principalement sur l'absorption de la lumière par les cristaux aux basses et très basses températures, sur la photoluminescence et les phénomènes magnétooptiques. Il fut conduit à utiliser les sels d'uranyle qui avaient déjà fait la renommée de son père. Ne pouvant trouver en France les appareils permettant d'entreprendre des recherches dans cet important domaine, il se rendit fréquemment en Hollande pour travailler au célèbre laboratoire cryogénique de Leyde.

Il y fut accueilli par les Professeurs Kammerlingh Onnes, de Haas et Kramers. Ces travaux ont eu ensuite de grands développements en Allemagne, aux États-Unis et en U. R. S. S.

Jean Becquerel ne limita pas ses recherches à l'influence des basses températures, il les étendit à l'émission de la lumière par les substances photoluminescentes. C'est ainsi qu'il utilisa les sels d'uranyle. Les cours qu'il professait au Muséum et à l'École Polytechnique concernaient le principe de la relativité et la théorie de la gravitation; il traita aussi de la Radioactivité et de la Physique nucléaire.

C'est un grand savant qui vient de disparaître; nous nous inclinons devant sa mémoire.

Notre doyen d'âge, **Emmanuel Leclainche**, vient de nous quitter : il s'est éteint le 26 novembre, à l'âge de 92 ans.

Né à Piney, dans l'Aube, le 29 août 1861, sorti en 1882 de l'École nationale vétérinaire d'Alfort, il revient dans cet établissement comme répétiteur de pathologie en 1884 et y devient chargé de cours, puis chef de travaux. Initié par Nocard aux méthodes bactériologiques, il tourne ses efforts vers l'étude des maladies microbiennes et occupe pendant 20 ans, à partir de 1891, la chaire de Pathologie des maladies contagieuses à l'École nationale vétérinaire de Toulouse. Inspecteur général des services sanitaires du Ministère de l'Agriculture en 1911, il devient l'instigateur de la création du Doctorat vétérinaire. Il est ensuite chargé de la direction du Laboratoire de Recherches sanitaires à Alfort; enfin c'est sur son initiative que fut fondé, en 1924, l'Office international des épizooties qu'il dirigea pendant 25 ans. L'Académie des Sciences l'élut Correspondant pour la section d'Économie rurale le 27 novembre 1911, puis Membre de la même section, le 11 juin 1917.

Les recherches d'Emmanuel Leclainche ont porté principalement sur les maladies microbiennes des animaux domestiques et leur sérothérapie, notamment sur les gangrènes gazeuses. On lui doit l'efficace organisation de la lutte contre le rouget du porc, le charbon symptomatique et une Histoire de la médecine vétérinaire.

Un ardent organisateur de la lutte contre les maladies des animaux utiles à l'homme disparaît avec lui.

Justin Jolly, Membre de la Section des Académiciens libres, est mort à Paris le 1er février 1953. Il était né à Melun le 6 août 1870, d'une vieille famille de cultivateurs champenois, dont sont sortis quelques magistrats et de célèbres médecins. Lui aussi, de bonne heure, s'orienta vers la médecine. Pourtant dès sa tendre jeunesse, il était attiré vers les sciences natu-

relles; mais la médecine était une tradition de famille; il s'inscrivit à a Faculté de Paris, devint interne des hôpitaux et fut l'élève de maîtres illustres : Farabeuf, Chauffard, Pierre Marie et Dieulafoy dont il fut longtemps le chef de Laboratoire. Abandonnant une carrière de praticien qui s'annonçait brillante pour le rude métier de chercheur, il vint au Collège de France et travailla avec Ranvier et Malassez qui avaient vécu dans l'intimité de Claude Bernard. C'est ainsi qu'il profita de l'héritage scientifique du grand physiologiste. Sa renommée devint telle que l'on créa pour lui, en 1925, au Collège de France, une chaire d'Histophysiologie qu'il a occupée et illustrée jusqu'à sa mise à la retraite en 1940. Je ne m'étendrai pas sur ses travaux dont j'ai parlé en racontant sa vie, il y a quelques mois. Son *Traité technique d'Hématologie*, publié depuis plus de 30 années, a vieilli à peine. Presque tous les problèmes de Biologie générale l'ont attiré. Ses travaux sur la culture des œufs de Mammifères *in vitro* ont ouvert la voie à de nombreuses recherches originales. En 1926, Justin Jolly avait succédé à Auguste Pettit comme Secrétaire général de la Société de Biologie, il s'est occupé de cette Société avec un dévouement absolu, assumant la tâche de publier ses comptes rendus très régulièrement et faisant briller ses multiples filiales à travers le monde. Il eut la joie de fêter le centenaire de cette Société en 1948. Sa bienveillance était telle que tous ceux qui l'approchaient devenaient aussitôt ses amis et j'eus de bonne heure cet heureux privilège.

Deux membres non résidants, M. **Jules Haag** et M. **Eugène Bataillon** se sont éteints au cours de cette année.

Jules Haag est né le 19 août 1882 à Flirey (Meurthe-et-Moselle). A sa sortie de l'École Normale supérieure, il devint agrégé de Mathématiques, puis docteur ès sciences mathématiques en 1910. Quelques années plus tard, il était chargé du cours de Mécanique, puis de la chaire à la Faculté des Sciences de Clermont-Ferrand.

Pendant la guerre de 1914-1918, les grands progrès des armes et des méthodes de tir posèrent rapidement des problèmes nouveaux qu'il fallait résoudre d'une façon pratique et urgente. C'est alors que notre Confrère fit partie de la remarquable équipe de savants et d'ingénieurs auxquels l'artillerie fit appel. Haag se consacra au réglage des tirs, au calcul des trajectoires des projectiles. L'une de ses méthodes fut immédiatement mise en service pour le tir contre avions; il dut s'attaquer aussi à la théorie des erreurs et au calcul des probabilités qui lui doivent de nombreux perfectionnements.

Nommé en 1927, Professeur de Mécanique rationnelle à la Faculté des Sciences de Besançon, il devint directeur de l'Institut de Chronométrie

de cette même ville qu'il n'allait plus quitter jusqu'à sa mort et où il trouva l'emploi de ses aptitudes à l'étude approfondie du frottement des engrenages et de l'élasticité à propos de questions d'horlogerie.

Il avait été d'abord un mathématicien pur, s'occupant de nombreux problèmes théoriques, puis il médita de bonne heure sur les bases physiques de la mécanique et les problèmes souvent très délicats que posent les notions de frottement et de point d'application des forces; il s'orienta de plus en plus vers la Mécanique physique et la Physique mathématique, alliant ainsi la pratique des mathématiques les plus fines à la réalisation effective des applications mécaniques les plus variées.

Toute cette vie de travail, écrivait récemment M. Maurice de Broglie, est un exemple de ce que peut apporter la valeur d'un théoricien pour l'avancement de questions pratiques; il n'y a pas de sciences appliquées, il n'y a que des applications de la science.

Eugène Bataillon est mort le 1er novembre dernier à Montpellier, à l'âge de 89 ans. Il était né le 22 octobre 1864, dans le Jura; notre Compagnie l'avait élu Correspondant en 1916, puis Membre non résidant en 1946.

Il avait commencé sa carrière scientifique à la Faculté des Sciences de Lyon en 1888 en étudiant l'embryologie des Batraciens. Docteur ès sciences en 1891, il occupait peu de temps après et jusqu'en 1919 la chaire de Zoologie de la Faculté des Sciences de Dijon. C'est là que sa réputation s'affirma rapidement dans le domaine de l'embryologie expérimentale par la réalisation de la parthénogénèse traumatique sur les œufs de Grenouille. Au lendemain de la guerre de 1914-1918, il fut nommé Professeur puis Doyen de la Faculté des Sciences de l'Université de Strasbourg. Il quitta l'Alsace au bout de trois années pour prendre les fonctions de recteur de l'Université de Clermont-Ferrand; mais il ne tarda pas à venir occuper la chaire de Zoologie à la Faculté des Sciences de Montpellier, y restant jusqu'au moment de sa retraite en 1932. Ses travaux sur l'embryologie expérimentale, poursuivis pendant de longues années, lui valurent une grande notoriété à l'étranger comme en France. En 1951, l'Institut lui accordait le prix Osiris, la plus haute récompense dont il dispose.

M. Bataillon a élevé une nombreuse famille. L'un de ses fils est aujourd'hui un de nos Confrères de l'Académie des Inscriptions et Belles-Lettres.

Au cours de l'année 1953, l'Académie des Sciences a perdu deux Associés étrangers : un Russe, M. **Winogradsky** et un Suisse, M. **Maurice Lugeon**.

Serge Winogradsky est mort le 24 février 1953, à Brie-Comte-Robert

(Seine-et-Marne) où il habitait depuis de longues années et où il poursuivait ses belles recherches sur les microbes nitrifiants du sol et sur la transformation de l'ammoniaque en acide nitrique. Il était né à Kiew, en Russie, dans l'Ukraine, en 1856. C'est à Saint-Pétersbourg qu'il commença ses recherches de 1881 à 1884. Il voyagea ensuite à travers l'Europe, et séjourna à Strasbourg de 1885 à 1888, travaillant dans le laboratoire botanique de A. de Bary; après un stage à Zurich, il fut attaché au Laboratoire de Médecine expérimentale de Pétrograd et se retira plus tard en Ukraine comme grand agriculteur. La Révolution de 1917 allait bouleverser sa vie. Il vint se réfugier en France où l'Institut Pasteur devint le pivot de ses recherches. En 1925, il est nommé associé étranger de l'Académie des Sciences et peu après la « Royal Society » de Londres l'élit également.

Ses travaux sur la nitrification ont une renommée universelle, aussi bien au point de vue de la science pure que pour l'amélioration de l'agriculture.

Récemment un savant américain, titulaire du Prix Nobel, M. Selman Waksman, le mettait dans la science bactériologique au même rang que Louis Pasteur, Ferdinand Cohn et Robert Koch.

Maurice Lugeon est mort à Lausanne le 23 octobre 1953 à l'âge de 83 ans. Il était de nationalité suisse, mais sa mère était française. Son père, sculpteur de talent, était venu habiter à Poissy, en France. C'est là que naquit Maurice Lugeon le 10 juillet 1870. En 1877, la famille regagna la Suisse et s'installa à Lausanne. Lugeon eut comme maître le Professeur Eugène Renevier qui enseignait la Géologie à l'Université de Lausanne; il devait lui succéder en 1906. Pendant toute sa vie, il allait rester en relations avec des géologues français attachés à l'étude des chaînes alpines. En 1895, il obtint le titre de docteur ès sciences grâce à une thèse où s'annoncent déjà ses travaux sur la formation des Alpes, suivant la voie ouverte par Marcel Bertrand. En 1920, il devint Correspondant de notre Académie et en 1945 Associé étranger. Dès 1902, il avait acquis une notoriété mondiale. Ses travaux ont fait connaître les nappes de charriage non seulement de la Suisse, mais de l'ensemble des Helvétides, et jusqu'aux Carpathes. Grâce aux nombreux voyages qu'il effectua à travers le monde, il allait devenir aussi un spécialiste des grands barrages, procédant à des levés détaillés, dessinant des panoramas et des coupes avec un crayon incomparable. Il fut, dit notre Confrère Charles Jacob, le géologue initiateur de Génissiat. Infatigable globe-trotter, il fut appelé pour l'examen de projets de barrages jusqu'au Spitzberg, aux États-Unis, en Uruguay, en Argentine, en Asie mineure, en Afrique du Nord. En France, où M. Lugeon venait souvent, il ne comptait que des amis.

Nous avons perdu en 1953 quatre Correspondants : **Edwin Hubble**, de la Section d'Astronomie, **Arnold F. Holleman**, de la Section de Chimie, **Paul Niggli** et **Alexandre Bigot**, de la Section de Minéralogie.

Edwin Hubble est mort à San Marino, Californie, le 28 septembre, à l'âge de 64 ans. Il était né le 20 novembre 1889 et avait été élu Correspondant de l'Académie le 4 juillet 1949.

Hubble a largement contribué à transformer nos idées sur les mouvements propres des étoiles faibles et sur les nébuleuses. Ses premiers travaux datent de 1916; ils ont bouleversé nos conceptions astronomiques. Il a montré que les spectres des spirales, ou plus généralement des nébuleuses extragalactiques, sont déviées vers le rouge d'autant plus qu'elles sont plus éloignées. Il y a là une découverte exceptionnelle en ce qui concerne la connaissance de l'Univers. Aussi l'Astronomie perd-elle en lui un des plus grands parmi les savants qui l'ont servie.

Arnold Frederik Holleman était le doyen de nos Correspondants de Chimie. Il s'est éteint le 11 août dernier au moment où il allait atteindre sa 94e année. Né le 28 août 1859 à Oisterwyk (Pays-Bas), étudiant à Leyde, puis à Heidelberg et à Munich, il vint à Amsterdam comme assistant en 1887; de 1889 à 1893, il fut directeur d'une station d'Agriculture à Groningue. En 1905, il occupa la chaire de Chimie organique à l'Université d'Amsterdam. Notre Académie le nomma Correspondant en mai 1931.

Les travaux de Holleman se sont étendus à la Chimie des produits de Synthèse et à la Chimie organique. En Chimie minérale, nous lui devons des études sur les phosphates, sur la décomposition de l'acide thiosulfurique, sur la préparation du silicium et de son chlorure.

Il fut l'animateur du *Recueil des Travaux chimiques des Pays-Bas.* C'était non seulement un très grand savant, mais aussi un ami fervent de notre pays.

Paul Niggli, directeur de l'Institut minéralogique et pétrographique de l'École technique supérieure de l'Université de Zurich, est mort brusquement dans sa 65e année, le 11 janvier dernier. Il était né à Zofingen, en Suisse, le 26 juin 1888. L'Académie des Sciences l'avait nommé Correspondant pour sa Section de Minéralogie en mars 1946. Également doué pour les mathématiques, la physique et la chimie, il opta finalement pour la pétrographie et la minéralogie et alla travailler quelque temps au Laboratoire de Géophysique de l'Institut Carnegie à Washington. Il fut ensuite professeur de pétrographie à Leipzig en 1915, puis à Tubingen en 1917. A partir de 1917, il entrait à l'Université de Zurich où il allait organiser

le bel Institut de Minéralogie du Polytechnicum. Les travaux qu'il a réalisés sur la minéralogie, la cristallographie, la chimie des cristaux, la stéréochimie sont considérables. Sa mort laisse un grand vide parmi les pétrographes et les minéralogistes de tous les pays.

Alexandre Bigot, professeur honoraire de Géologie à l'Université de Caen, est mort à Mathieu (Calvados), le 20 avril dernier, âgé de près de 90 ans, étant né à Cherbourg le 15 mai 1863. En octobre 1889, il avait été nommé professeur de géologie à l'Université de Caen, âgé seulement de 26 ans; devenu doyen de cette Université en 1897, il occupa ce poste honorifique pendant 30 années. Notre Académie l'élut Correspondant le 14 avril 1919.

M. Bigot, qui fut mon maître pendant plusieurs années à Caen, était, comme on dit, le fils de ses œuvres. Issu d'une modeste famille rurale de Normandie — son père avait été un simple ouvrier à l'Arsenal de Cherbourg — il fit ses études secondaires au Collège de cette ville. Il y connut dès son enfance un naturaliste devenu célèbre quelques années plus tard par sa *Nouvelle Flore de Normandie*, Louis Corbière, qui le guida non seulement en botanique, mais dirigea ses premières excursions géologiques dans le Cotentin. Bigot vint ensuite à Caen, il y prépara la licence ès sciences et eut comme maître en géologie et zoologie Eugène Eudes-Deslongchamps, fils de Jacques Deslongchamps, surnommé le Cuvier normand.

Notre maître achevait à peine sa thèse sur « l'Archéen et le Cambrien dans le Nord du Massif breton et leur équivalent dans le Pays de Galles » quand survint, en octobre 1889, la mort prématurée d'Eugène Deslongchamps. Il allait lui succéder presque aussitôt, et en février 1894 il épousa la fille unique de son prédécesseur. Il entrait ainsi en possession de la maison familiale de la rue de Geôle où étaient entassées les belles collections paléontologiques de Normandie réunies par les deux Deslongchamps.

Alors va commencer pour M. Bigot, dans l'Université de Caen, une vie de savant très active. Il fut non seulement un grand spécialiste de la géologie et de la paléontologie normandes, mais toutes les branches connexes de ces sciences étaient aussi les buts de ses recherches : la préhistoire, la géographie physique, les levés de la plupart des cartes géologiques de la région normande, les recherches pour l'alimentation en eau des communes dans la même région. Pendant environ 50 années, il dirigea la Société Linnéenne de Normandie et fut le guide de la plupart des excursions qui se firent dans cette province. Notre Académie lui attribua en 1944 le grand Prix Albert Ier de Monaco.

Hélas ! bien des malheurs atteignirent au cours de sa vie M. Bigot. Son unique fils André, qui annonçait déjà les qualités de ses ascendants, tomba

à l'ennemi, en Argonne, en 1915. Sa fille aînée mariée à l'ingénieur Pierre Henry, mourut brusquement en 1925 à Alger, laissant des enfants tout jeunes. Sa sœur cadette allait peu après épouser son beau-frère, M. Henry, et d'autres enfants allaient naître encore. Lors du drame du 6 juin 1944, lorsque Caen fut en partie détruite par les bombardements, une charmante petite-fille de Bigot, infirmière, fut tuée sous les éboulis, en cherchant des personnes enfouies sous les décombres de la Communauté de la Miséricorde.

Une autre catastrophe allait à ce moment frapper M. Bigot. L'Université de Caen, d'une part, sa maison de la rue de Geôle, d'autre part, où étaient réunies les innombrables collections d'une valeur inestimable rassemblées par les deux Deslongchamps et par Bigot lui-même, furent complètement anéanties. Devant cette perte irréparable pour la science, M. Bigot se montra de nouveau stoïque et d'un courage admirable.

Le grand savant que nous perdons était aussi un grand caractère.

* * *

Devant les catastrophes possibles qui menacent actuellement le monde entier et particulièrement la France, n'est-ce pas à un groupement comme l'Académie des Sciences, créée et développée par des personnages tels que Richelieu, Colbert, Louis XIV, Bonaparte, auxquels notre patrie doit un prestige suprême, qu'il appartient de crier casse-cou aux hommes de tous les pays et spécialement à nos compatriotes, à nos alliés et à nos amis des pays lointains.

Dans les heures graves que nous traversons, chacun se demande ce que pourront être dans quelques années la France et ses associés constituant « l'Union française ».

C'est à une organisation éclairée et désintéressée comme notre Académie, qui n'a d'autre désir que le bien public et le progrès de toutes les sciences, qu'il appartient de dire la vérité et de proclamer que la recherche scientifique ne devrait avoir d'autre but que d'aider au progrès humain et non à la destruction de nos semblables, de leurs œuvres et de la vieille civilisation à laquelle nous appartenons.

Ceux qui ont fait des découvertes, ceux qui ont parcouru tous les coins de la vaste terre, ne cherchaient point en général de profit personnel. Ce n'étaient ni des profiteurs, ni des colonialistes. Grâce à beaucoup de Français, et surtout à des savants, des explorateurs, des médecins, des missionnaires, des naturalistes, des agronomes, bien des progrès ont été réalisés dans les pays d'Outre-Mer où s'étendait notre protectorat. Dans ces contrées, la situation est loin encore d'être parfaite, et la France,

avec ses savants, a encore un grand rôle à jouer en Afrique, en Extrême-Orient, et dans ces pays dispersés à travers le monde qu'on appelle aujourd'hui des départements français. C'est dans notre effort collectif, c'est dans l'accomplissement le plus parfait de notre tâche, en exaltant le travail et la science, que nous forgerons un meilleur destin pour notre patrie et pour celles des nations d'Outre-Mer qui ont lié leur avenir au nôtre.

En prenant, au début de cette année, la présidence de l'Académie, je disais ma confiance dans l'avenir de toutes les populations dites « coloniales », rattachées désormais à nous comme associées, pour former dans l'avenir des nations indépendantes, j'ai émis la conviction que chez les peuples non évolués, on pourra faire naître dans l'avenir des élites, non seulement au point de vue social et humain, mais aussi au point de vue intellectuel et scientifique. J'ajoutais qu'il viendrait un jour où ces pays constituant avec nous « l'Union française », produiraient aussi des savants qu'il sera convenable d'accueillir comme Associés dans notre Compagnie.

Ce jour n'est pas encore arrivé, mais il dépend beaucoup de nous et des pays protégés et aidés par nous que cet épanouissement de l'intelligence, de l'instruction, de l'esprit de recherche, du libéralisme et de la tolérance, se développe sous toutes les latitudes.

Il reste sans doute encore beaucoup à faire, mais on constate partout des progrès certains. Déjà dans nos Universités, dans nos écoles techniques, dans les grands Instituts scientifiques de France, affluent des étudiants d'Outre-Mer parmi lesquels il naîtra, je l'espère, quelques spécialistes pour les diverses branches de la science.

C'est aussi dans ces pays d'Outre-Mer rattachés à la France que nous devons agir. Envoyons-y, le plus que nous pourrons, de nos savants particulièrement les jeunes. Que ceux-ci, travaillent en liaison étroite avec les autochtones et leur montrent qu'ils ne sont ni des racistes, ni des orgueilleux. Qu'ils se souviennent toujours des conseils que donnait à ses compatriotes un grand physiologiste, Ivan Pavlov, qui fut Correspondant de notre Académie de 1911 à 1936. Ces conseils s'adressent aussi bien aux Français qui vivent dans les pays d'Outre-Mer qu'aux hommes de couleur de ces contrées qui aspirent à devenir des élites.

« Que vais-je, disait-il, souhaiter à la jeunesse de mon pays qui veut se consacrer à la science ? Tout d'abord de l'esprit de suite dans le travail.... Apprenez l'a, b, c de la science avant de chercher à atteindre ses sommets. N'essayez jamais de dissimuler l'insuffisance de vos connaissances par des conjectures et des hypothèses, même les plus hardies. Prenez l'habitude

d'être réservés et patients. Étudiez, comparez, accumulez des faits. Les faits sont l'air du savant. Sans eux, vous ne pourrez jamais vous élever. Sans eux, vos « théories » ne sont que des tentatives vaines. Je vous souhaite aussi la modestie. Ne croyez jamais que vous savez tout. Ne vous laissez jamais dominer par l'orgueil. Ne refusez jamais un conseil utile et une aide amicale. C'est l'ambiance qui fait tout. Souvent nous ne savons même pas ce qui est « à moi » ou « à toi ». Enfin mon dernier vœu c'est la passion pour la science. Souvenez-vous que la science demande à l'homme toute sa vie. Si vous aviez deux vies, elles ne vous suffiraient pas encore.... Soyez passionnés pour la découverte dans votre travail et dans votre recherche. »

J'ajouterai en terminant que dans les pays d'Outre-Mer, il y aura peut-être des déceptions imprévues. Il faudra surmonter des difficultés souvent plus grandes qu'en France. Il faudra être courageux et tenace. A tous les chercheurs coloniaux, qu'ils appartiennent à la race blanche, ou à quelque race de couleur, qu'ils soient érudits ou encore insuffisamment instruits, je demande qu'ils se considèrent toujours comme des collaborateurs et comme des frères. C'est ainsi que pourront se développer là-bas des élites scientifiques vivant amicalement et travaillant pour un seul et même but : le bien-être de toute l'humanité, l'entente pacifique entre tous les peuples, la disparition de toutes les misères et de tant d'injustices qui survivent encore dans toutes les Sociétés humaines.

Je donne la parole à M. **Robert Courrier**, Secrétaire perpétuel, pour la lecture des prix et subventions.

PRIX ET SUBVENTIONS ATTRIBUÉS EN 1953.

MATHÉMATIQUES.

Commissaires : MM. J. Hadamard, É. Borel, H. Villat, L. de Broglie, G. Julia, J. Chazy, P. Montel, A. Denjoy, J. Pérès, R. Garnier.

PRIX CARRIÈRE (25.000fr). — Le prix est décerné à M. **René Lagrange**, professeur à la Faculté des sciences de Dijon, pour l'ensemble de ses travaux d'analyse. *Rapporteur* : M. É. Borel.

MÉDAILLE ÉMILE PICARD. — La médaille est décernée à M. **Paul Lévy**, professeur à l'École polytechnique, pour l'ensemble de ses travaux d'analyse et de théorie des probabilités. *Rapporteur :* M. E. Borel.

PRIX EN HOMMAGE AUX MATHÉMATICIENS FRANÇAIS ASSASSINÉS PAR LES ALLEMANDS EN 1940-1945 : RENÉ GOSSE, ARMAND LAMBERT, JACQUES SOLOMON. — Le prix est décerné à M. **Paul Lévy**, professeur à l'École polytechnique, pour l'ensemble de ses travaux d'analyse et de théorie des probabilités. *Rapporteur :* M. É. Borel.

MÉCANIQUE.

Commissaires : MM. É. Borel, A. de Gramont, H. Villat, L. de Broglie, G. Julia, A. Caquot, J. Pérès, H. Beghin, M. Roy, J. Leray.

PRIX MONTYON (15.000fr). — Le prix est décerné à M. **Christian Bourcier de Carbon**, ingénieur civil des mines, pour ses travaux théorique et pratique sur les amortisseurs des véhicules. *Rapporteur :* M. A. Caquot.

PRIX FOURNEYRON (12.000fr). — Le prix est décerné à Mme **Paul Dubreil**, née **Marie-Louise Jacotin**, professeur à la Faculté des sciences de Poitiers, pour ses travaux sur la mécanique des fluides. *Rapporteur :* M. H. Villat.

PRIX PIERSON-PERRIN (17.000fr). — Le prix est décerné à M. **Maurice Parodi**, professeur au Conservatoire national des arts et métiers et à l'École centrale des arts et manufactures, pour ses travaux de mécanique générale. *Rapporteur :* M. H. Villat.

ASTRONOMIE.

Commissaires : MM. E. Esclangon, Ch. Maurain, L. de Broglie, G. Fayet, L. Picart, J. Chazy, P. Montel, J. Cabannes, A. Danjon, J. Baillaud.

PRIX G. DE PONTÉCOULANT (10.000fr). — Le prix est décerné à M. **Hervé Fabre**, sous-directeur de l'Observatoire de Nice, pour ses travaux de mécanique céleste. *Rapporteur :* M. G. Fayet.

FONDATIONS ANTOINETTE JANSSEN ET LAMB (35.000fr). — Les arrérages sont attribués, pour les années 1953 à 1957, à M. **Émile-Jacques Blum**, ingénieur contractuel de la Marine, pour ses travaux d'astronomie physique et de radio-astronomie. *Rapporteur :* M. A. DANJON.

GÉOGRAPHIE.

Commissaires : MM. Ch. Maurain, J. Tilho, L. de Broglie, G. Durand-Viel, A. Chevalier, É.-G. Barrillon, Em. de Martonne, R. Courrier, D. Cot, G. Poivilliers, H. Humbert.

PRIX GAY (15.000fr).— Le prix est décerné à M. **Jean Martin**, attaché à l'Office de la recherche scientifique Outre-Mer, pour ses travaux de gravimétrie. *Rapporteur :* M. G. POIVILLIERS.

PRIX TCHIHATCHEF (14.000fr). — Le prix est décerné à M. **Jacques Daumas**, membre de la Société d'études historiques et géographiques de l'isthme de Suez, pour ses travaux sur *La péninsule du Sinaï*. *Rapporteur :* M. G. DURAND-VIEL.

NAVIGATION.

Commissaires : MM. É. Borel, M. de Broglie, H. Villat, J. Tilho, L. de Broglie, G. Julia, A. Caquot, G. Durand-Viel, É.-G. Barrillon, J. Pérès, Em. de Martonne, H. Beghin, D. Cot, G. Poivilliers, M. Roy, J. Leray.

PRIX PLUMEY. — Un prix de **30.000fr** est décerné à M. **André Lallemand**, astronome à l'Observatoire de Paris, conseiller scientifique de la Marine, pour ses travaux sur les récepteurs d'énergie lumineuse. *Rapporteur :* M. É.-G. BARRILLON.

Un prix de **12.500fr** est décerné à M. **Pierre-Armand Jacquet**, ingénieur contractuel de catégorie spéciale des constructions et armes navales, pour ses travaux sur le polissage électrolytique utilisé sur une large échelle dans la Marine. *Rapporteur :* M. É.-G. BARRILLON.

Un prix de **12.500fr** est décerné à M. **Pierre Allard**, ingénieur hydrographe de la Marine, pour ses travaux sur l'énergie de la marée, disponible en Manche, en particulier dans le Golfe de Saint-Malo. *Rapporteur :* M. D. COT.

PHYSIQUE.

Commissaires : MM. M. de Broglie, Ch. Maurain, A. de Gramont, L. de Broglie, Ch. Mauguin, C. Gutton, F. Joliot, J. Becquerel, J. Cabannes, G. Ribaud, L. Leprince-Ringuet, E. Darmois.

PRIX HENRI DE PARVILLE (20.000fr). — Le prix est décerné à M. **Israël Epelboin**, maître de recherches au Centre national de la recherche scientifique, pour ses travaux sur les lames minces magnétiques. *Rapporteur :* M. E. DARMOIS.

PRIX DANTON (10.000fr). — Le prix est décerné à M. **Bernard d'Espagnat**, docteur ès sciences, chargé de recherches au Centre national de la recherche scientifique, pour ses travaux sur les rayonnements aux très grandes énergies. *Rapporteur :* M. L. DE BROGLIE.

FONDATION FERNAND HOLWECK. — Trois prix de 25.000fr sont décernés :

— à M. **Florin Abelès**, chargé de recherches au Centre national de la recherche scientifique, pour ses travaux sur l'optique des couches minces. *Rapporteur :* M. A. de Gramont.

— à M. **Jean Crussard**, ingénieur des ponts et chaussées, docteur ès sciences, pour ses travaux sur les mésons lourds dans le rayonnement cosmique. *Rapporteur :* M. L. Leprince-Ringuet.

— à M. **Marcel Perrot**, professeur à la Faculté des sciences d'Alger, pour ses travaux sur les propriétés optiques et électriques des couches minces. *Rapporteur :* M. G. Ribaud.

CHIMIE.

Commissaires : MM. G. Bertrand, M. Delépine, M. Javillier, P. Lebeau, J. Duclaux, P. Jolibois, R. Courrier, L. Hackspill, P. Pascal, Ch. Dufraisse.

PRIX MONTYON DES ARTS INSALUBRES (15.000fr). — Le prix est décerné à M. **Paul Chovin**, sous-directeur du Laboratoire municipal de la Préfecture de police de Paris, pour ses travaux relatifs aux moyens de rendre les arts mécaniques moins malsains dans la région parisienne. *Rapporteur :* M. Ch. Dufraisse.

PRIX JECKER (20.000fr). — Le prix est décerné à M. **Raymond Delaby**, professeur à la Faculté de pharmacie de Paris, pour l'ensemble de ses travaux de chimie organique. *Rapporteur :* M. M. Delépine.

MÉDAILLE BERTHELOT. — La médaille est décernée à M. **Paul Chovin**, lauréat du prix Montyon des arts insalubres. *Rapporteur :* M. Ch. Dufraisse.

PRIX PHILIPPE A. GUYE (40.000fr). — Le prix est décerné à M. **Pierre Süe**, sous-directeur du laboratoire de chimie nucléaire au Collège de France, pour l'ensemble de ses travaux sur les éléments marqués. *Rapporteur :* M. P. Jolibois.

PRIX SCHÜTZENBERGER (26.000fr). — Le prix est décerné à M. **Maurice-Marie Janot**, professeur à la Faculté de pharmacie de Paris, pour l'ensemble de ses travaux de chimie des principes naturels. *Rapporteur :* M. P. Lebeau.

MINÉRALOGIE ET GÉOLOGIE.

Commissaires : MM. M. Caullery, Ch. Jacob, Ch. Mauguin, F. Grandjean, Em. de Margerie, P. Jolibois, R. Courrier, A. Michel-Lévy, A. Demolon, P. Fallot.

PRIX FONTANNES (10.000fr). — Le prix est décerné à M. **Jacques Sigal**, ingénieur de l'École nationale supérieure du pétrole, pour ses travaux sur les Foraminifères fossiles. *Rapporteur :* M. Ch. Jacob.

BOTANIQUE.

Commissaires : MM. G. Bertrand, L. Blaringhem, A. Chevalier, Em. de Martonne, G. Ramon, R. Souèges, R. Courrier, R. Heim, R. Combes, H. Humbert.

PRIX MONTAGNE (13.000fr). — Le prix est décerné à M. **Fernand Moreau**, professeur à la Faculté des sciences de Caen, pour son traité de Mycologie. *Rapporteur :* M. R. Heim.

PRIX FOULON (30.000fr). — Le prix est décerné à M. **André Lebègue**, assistant à la Faculté des sciences de Paris, pour l'ensemble de ses travaux sur l'embryologie des Angiospermes. *Rapporteur :* M. R. Souèges.

ÉCONOMIE RURALE.

Commissaires : MM. Em. Leclainche, G. Bertrand, L. Blaringhem, M. Javillier, A. Chevalier, R. Courrier, A. Demolon, A. Mayer, M. Lemoigne, P. Guinier.

PRIX PAUL MARGUERITE DE LA CHARLONIE (36.000fr). — Le prix est décerné à MM. **Yves Coïc**, directeur de la Station de physiologie végétale de l'Institut national de la recherche agronomique à Versailles, et **Marcel Coppenet**, directeur intérimaire de la Station agronomique de Quimper, pour leurs travaux relatifs au manganèse dans les sols bretons. *Rapporteur :* M. A. Demolon.

PRIX FOULON (30.000fr). — Le prix est décerné à M. **Rémy Richou**, maître de recherches à l'Institut national d'hygiène, pour son ouvrage intitulé : *La toxine staphylococcique. Étude expérimentale, obtention, caractères, propriétés. Rapporteur :* M. Em. Leclainche.

PRIX DU Dr ET DE Mme HENRI LABBÉ. — La Commission propose de décerner le prix à l'**Institution Coëtlogon**, en la personne de ceux de ses maîtres qui ont fait œuvre particulièrement utile par leurs travaux sur l'enseignement ménager :

— 30.000fr à Mlle **Yvonne Quintin**, directrice de l'École et organisatrice des recherches sur le blanchissage;

— 25.000fr à Mme **Madeleine Baubel**, actuellement directrice de l'École ménagère de Seine-et-Oise, pour ses recherches sur le vêtement de travail féminin;

— 25.000fr à Mlle **Aliette Bonnet**, professeur à l'École de Coëtlogon, pour ses recherches et son enseignement relatifs à l'aviculture fermière.

Rapporteur : M. A. Mayer.

ANATOMIE ET ZOOLOGIE.

Commissaires : MM. M. Caullery, P. Portier, É. Roubaud, P. Wintrebert, L. Fage, L. Binet, G. Ramon, R. Courrier, P.-P. Grassé, Chr. Champy.

PRIX POUCHARD (30.000fr). — Le prix est décerné à M. **André Haget**, chef de travaux à la Faculté des sciences de Bordeaux, pour sa thèse sur l'embryologie expérimentale de *Doryphora decemlineata. Rapporteur :* M. P.-P. Grassé.

ANTHROPOLOGIE.

Commissaires : MM. M. Caullery, L. Blaringhem, P. Portier, A. Chevalier, L. Fage, L. Binet, R. Courrier, P.-P. Grassé.

PRIX ANDRÉ-C. BONNET (20.000fr). — Le prix est décerné à Mme **Jeanne Leschi**, maître de conférences à l'École pratique des hautes études, pour son ouvrage intitulé : *Pigmentation et fonctionnement cortico-surrénalien. Races mélanodermes et leucodermes. Rapporteur :* M. P. Portier.

MÉDECINE ET CHIRURGIE.

Commissaires : MM. Em. Leclainche, P. Portier, É. Sergent, L. Binet, G. Ramon, R. Courrier, Ch. Laubry, R. Leriche, J. Tréfouël, A. Lacassagne, G. Guillain, L. Bazy.

PRIX MONTYON. — Deux prix de 15.000fr sont décernés :

— à M. **Jean Taptas**, docteur en médecine, à Istanbul, pour son ouvrage intitulé : *Maux de tête et névralgies, douleurs cranio-faciales. Rapporteur :* M. R. Leriche.

— à MM. **Émile Gilbrin**, médecin assistant des Hôpitaux de Paris, **Maurice Leroux**, médecin biologiste, et **Pierre Frigot**, interne à l'Hôpital Tenon, pour leurs études biologique, technique et clinique de la prothrombine en pathologie hépatobiliaire. *Rapporteur :* M. G. Ramon.

PRIX BARBIER (26.000fr). — Le prix est décerné à M. **Pierre Nicolle**, chef de laboratoire à l'Institut Pasteur, pour son ouvrage intitulé : *La lysotypie; application pratique et recherches théoriques. Rapporteur :* M. A. Lacassagne.

PRIX BRÉANT. — Un prix de 25.000fr est décerné à M. **Jean Boyer**, professeur agrégé d'hygiène à la Faculté de médecine de Paris, inspecteur général des Services techniques d'hygiène à la Préfecture de police, Mme **Lucienne Corre-Hurst**, médecin inspecteur des épidémies à la Préfecture de police, et Mlle **Marguerite Tissier**, chef de laboratoire des épidémies à la Préfecture de police, pour leur ouvrage intitulé : *Acquisitions récentes dans l'épidémiologie et la prophylaxie des maladies infectieuses. Rapporteur :* M. G. Guillain.

PRIX DU Dr ET DE Mme HENRI LABBÉ (80.000fr). — Le prix est décerné à M. **Marcel Autret**, spécialiste principal de la nutrition à l'Organisation des Nations Unies pour l'alimentation et l'agriculture, pour sa contribution à l'individualisation et à l'étude systématique du Kwashiorkor, ainsi qu'aux mesures destinées à le combattre. *Rapporteur :* M. A. Mayer.

CANCER ET TUBERCULOSE.

Commissaires : MM. M. Caullery, L. Binet, G. Ramon, R. Courrier, Ch. Laubry, R. Leriche, A. Lacassagne, G. Guillain.

PRIX BARIOT-FAYNOT (10.000fr). — Le prix est décerné à feu **Pierre Desclaux**, professeur agrégé à la Faculté de médecine de Paris, pour son ouvrage intitulé : *Réponses endocriniennes et nerveuses à des agressions expérimentales. Rapporteur :* M. R. Leriche.

FONDATION ROY-VAUCOULOUX (100.000fr). — Un prix est décerné à M. **Pierre Masson**, professeur à la Faculté de médecine de Montréal, pour son œuvre sur les tumeurs. *Rapporteur :* M. A. Lacassagne.

PRIX EUGÈNE ET AMÉLIE DUPUIS (14.000fr). — Le prix est décerné à M. **Hermann Hinglais**, chef de laboratoire à la Faculté de médecine de Paris, pour ses travaux sur le dosage des gonadotrophines choriales dans le chorio-épithéliome. *Rapporteur :* M. R. Courrier.

PHYSIOLOGIE.

Commissaires : MM. M. Caullery, P. Portier, L. Binet, G. Ramon, R. Courrier, P.-P. Grassé, A. Lacassagne, G. Guillain.

PRIX MONTYON (15.000fr). — Le prix est décerné à M. **Maurice Marois**, directeur-adjoint du laboratoire de morphologie expérimentale et endocrinologie de l'École pratique des hautes études, pour son ouvrage intitulé : *Contrôle hormonal de la ceinture pelvienne et endocrinologie sexuelle. Rapporteur :* M. R. Courrier.

PRIX POURAT (15.000fr). — Le prix est décerné à M. **François Bourlière**, professeur agrégé à la Faculté de médecine de Paris, pour son ouvrage intitulé : *La vie et les mœurs des mammifères sauvages. Rapporteur :* M. L. Binet.

APPLICATIONS DE LA SCIENCE A L'INDUSTRIE.

Commissaires : MM. L. de Broglie, R. Esnault-Pelterie, É.-G. Barrillon, A. Portevin, A. Pérard, G. Ramon, R. Courrier, P. Chevenard, R. Barthélemy, G. Darrieus, H. Parodi.

PRIX HENRY GIFFARD (12.000fr). — Le prix est décerné à M. **André Léauté**, professeur honoraire à l'École polytechnique, pour ses travaux sur les revêtements routiers et la microscopie électronique. *Rapporteur :* M. A. Portevin.

STATISTIQUE.

Commissaires : MM. É. Borel, L. Blaringhem, Ch. Maurain, H. Villat, L. de Broglie, J. Chazy, P. Montel, A. Denjoy, R. Courrier.

PRIX MONTYON (15.000fr). — Le prix est décerné à M. **Eugène Morice**, inspecteur général à l'Institut national de la statistique et des études économiques, pour ses travaux de statistique. *Rapporteur :* M. É. Borel.

HISTOIRE ET PHILOSOPHIE DES SCIENCES.

Commissaires : MM. É. Borel, M. Caullery, M. Delépine, H. Villat, L. de Broglie, J. Chazy, P. Montel, R. Courrier, R. Heim.

PRIX BINOUX (20.000fr). — Le prix est décerné à M. **Étienne Rabaud**, professeur honoraire à la Faculté des sciences de Paris, pour ses travaux sur l'histoire du transformisme. *Rapporteur :* M. R. Heim.

OUVRAGES DE SCIENCES.

Commissaires : MM. A. Chevalier, M. de Broglie, L. de Broglie, R. Courrier, E. Borel, M. Caullery, A. Pérard.

PRIX HENRI DE PARVILLE (10.000fr). — Le prix est décerné à M. **Henri Guérin**, professeur à la Faculté des sciences de Nancy, pour son *Traité de manipulation et d'analyse des gaz. Rapporteur :* M. P. Lebeau.

PRIX GÉNÉRAUX.

PRIX FONDÉ PAR L'ÉTAT : Grand prix des sciences physiques (50.000fr). — Commissaires : MM. M. Caullery, L. Blaringhem, M. Delépine, A. Chevalier, L. Binet, R. Courrier, R. Leriche, P.-P. Grassé.

Le prix est décerné à M. **Jacques Benoît**, professeur au Collège de France, pour ses travaux sur l'influence de la lumière sur la physiologie sexuelle. *Rapporteur :* M. R. Courrier.

PRIX PETIT D'ORMOY (120.000fr). — Commissaires : MM. É. Borel, H. Villat, L. de Broglie, G. Julia, J. Chazy, P. Montel, J. Pérès, P. Chevenard.

Le prix est décerné à Mlle **Denise Haag**, en hommage à la mémoire de son père, **Jules Haag**, membre de l'Académie des sciences, dont elle achève de publier les travaux. *Rapporteur :* M. J. Chazy.

PRIX HIRN (19.000fr). — Commissaires : MM. A. Chevalier, M. de Broglie, L. de Broglie, R. Courrier, É. Borel, G. Bertrand.

Le prix est décerné à M. **François Raymond**, ingénieur, pour ses travaux d'électrotechnique et ses recherches sur les machines à calculer. *Rapporteur :* M. A. Pérard.

PRIX HENRY WILDE. — Commissaires: MM. É. Borel, G. Bertrand, E. Esclangon, M. Delépine, A. de Gramont, L. de Broglie, A. Portevin, R. Courrier, J. Cabannes.

Deux prix de 10.500fr sont décernés :

— à M. **Charles-Pierre Péguy**, professeur de géographie physique à la Faculté des lettres de Rennes, pour ses travaux géographiques appliqués à l'hydrotechnique. *Rapporteur :* M. É.-G. Barillon.

— à M. **André Sourdillon**, ingénieur des arts et manufactures, maître de conférences à l'École centrale, pour ses travaux métallographiques sur la trempe des aciers. *Rapporteur :* M. A. Portevin.

PRIX CHARLES-LOUIS DE SAULSES DE FREYCINET (37.000fr). — Mêmes Commissaires que pour le prix Hirn.

Le prix est décerné à Mme **Ernest Chaput**, née **Germaine Faure-Marguerit**, chargée de recherches au Centre national de la recherche scientifique, pour les travaux de géologie qu'elle poursuit chaque année en Turquie. *Rapporteurs :* MM. Ch. Jacob, A. Michel-Lévy.

PRIX HENRI BECQUEREL (30.000fr). — Mêmes Commissaires que pour le prix Hirn.

Le prix est décerné à M. **Raymond Daudel**, chargé de cours à la Faculté des sciences de Paris, pour ses travaux sur la chimie théorique et pour son rôle d'animateur au Centre de chimie théorique de Paris. *Rapporteur :* M. F. Joliot.

PRIX Mme VICTOR NOURY (17.000fr). — Mêmes Commissaires que pour le prix Hirn.

Le prix est décerné à M. **Marc Zamansky**, examinateur d'admission à l'École polytechnique, chargé de cours à la Faculté des sciences de Lille, pour ses travaux sur les séries trigonométriques et sur l'approximation des fonctions. *Rapporteur :* M. G. Julia.

PRIX ALBERT Ier DE MONACO (300.000fr). — Commissaires : MM. A. Chevalier, M. de Broglie; L. de Broglie, R. Courrier; J. Hadamard, Em. Leclainche, G. Bertrand, M. Caullery, Ch. Jacob, J. Cabannes, A. Lacassagne.

Le prix est décerné à Mme **Frédéric Joliot**, née **Irène Curie**, professeur à la Faculté des sciences de Paris, Prix Nobel, pour ses recherches et découvertes en physique et chimie nucléaires. *Rapporteur :* M. M. de Broglie.

PRIX DU GÉNÉRAL MUTEAU (35.000fr). — Commissaires : MM. G. Bertrand, M. Caullery, M. Delépine, Ch. Jacob, A. Chevalier, L. Binet, A. Portevin, R. Courrier.

Le prix est décerné à M. **Léon Roger**, chargé de cours à la Faculté mixte de médecine et de pharmacie de Saïgon, pour ses travaux sur la phytopathologie d'Extrême-Orient. *Rapporteur :* M. A. Chevalier.

PRIX LAURA MOUNIER DE SARIDAKIS (20.000fr). — Commissaires : MM. A. Chevalier, L. de Broglie, R. Courrier, J. Cabannes, G. Ribaud, G. Bertrand, P. Lebeau, P. Portier, L. Binet.

Le prix est partagé entre :

— M. **Paul Boudy**, président de la Société des sciences naturelles et physiques du Maroc, auteur de travaux sur les forêts de ce Pays, et

— M. **Charles Sauvage**, chef du laboratoire de phanérogamie de l'Institut scientifique chérifien, à Rabat, pour ses publications botaniques sur le Maroc.
Rapporteur : M. A. Chevalier.

PRIX ERNEST DECHELLE (45.000fr). — Commissaires : MM. L. de Broglie, G. Julia, J. Chazy, P. Montel, É.-G. Barrillon, A. Denjoy, A. Pérard, J. Cabannes.

Le prix est décerné à M. **Jean Lecomte**, directeur de recherches au Centre national de la recherche scientifique, pour l'ensemble de ses travaux sur l'infrarouge et leurs applications. *Rapporteur :* M. J. Cabannes.

PRIX DU Dr ET DE Mme HENRI LABBÉ (80.000fr). — Commissaires : MM. Em. Leclainche, G. Bertrand, M. Caullery, M. Delépine, M. Javillier, A. Chevalier, L. Binet, R. Courrier, A. Mayer.

Le prix est décerné à feu **Gabriel Florence**, professeur à la Faculté de médecine et de pharmacie de Lyon, mort en déportation en 1945, pour l'ensemble de son œuvre, en particulier sur les acides aminés, la chimie du diabète et la pharmacodynamie. *Rapporteur :* M. A. Mayer.

PRIX DE L'INSTITUT
DÉCERNÉS SUR LA PROPOSITION DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES.

PRIX D'AUMALE (40.000fr). — Commissaires : MM. A. Chevalier, M. de Broglie; L. de Broglie, R. Courrier; É. Borel, G. Bertrand.

Le prix est décerné à M. **Roger Vendrely**, attaché au laboratoire d'histophysiologie du Collège de France, et à Mme **Roger Vendrely**, née **Colette Randavel**, attachée de recherches au Centre national de la recherche scientifique, pour leurs travaux sur la cytochimie et le rôle biologique des acides nucléiques. *Rapporteur :* M. R. Courrier.

PRIX JAFFÉ (800.000fr). — Commissaires : MM. J. Hadamard, H. Villat, E. Esclangon, J. Tilho, F. Joliot. G. Bertrand, Ch. Jacob, L. Blaringhem, Em. Leclainche, M. Caullery, P. Portier, M. de Broglie, Ch. Camichel, R. Esnault-Pelterie; L. de Broglie, R. Courrier.

Le prix est décerné à M. **Félix Trombe**, directeur de recherches au Centre national de la recherche scientifique, laboratoire de l'énergie de Montlouis (Pyrénées-Orientales), pour l'ensemble de ses travaux sur les terres rares et l'emploi des hautes températures obtenues par la concentration des rayons solaires. *Rapporteur :* M. P. Lebeau.

FONDS DES GRANDES ÉCOLES ET UNIVERSITÉS.

PRIX LAPLACE. — La médaille est décernée à M. **Maurice Allègre**, né à Antibes, Alpes-Maritimes, le 16 février 1933, sorti premier de l'École polytechnique.

PRIX L.-E. RIVOT et LAMB. — Le prix est partagé entre les quatre élèves dont les noms suivent, sortis en 1953, de l'École polytechnique, avec le n° 1 ou 2 dans les corps des mines ou des ponts et chaussées :

— M. **Maurice Allègre**, entré premier à l'École des mines, reçoit 30.000fr;

— M. **Claude Sarocchi**, entré second à l'École des mines, reçoit 15.000fr;

— M. **Erio Prandi**, entré premier à l'École des ponts et chaussées, reçoit 30.000fr;

— M. **Pierre Tronchet**, entré second à l'École des ponts et chaussées, reçoit 15.000fr.

FONDATION GIRBAL-BARAL. — Une allocation de 25.000fr est accordée à Mlle **Monique Thiefain**, étudiante en médecine, externe des hôpitaux de Paris.

FONDS GÉNERAUX DE RECHERCHES SCIENTIFIQUES.

FONDATION LOUTREUIL. — Conseillers : MM. A. Chevalier, L. de Broglie, R. Courrier, É. Borel, G. Bertrand, M. de Broglie.

Les subventions suivantes sont accordées :

— 100.000fr à M. **Antoine Giroud**, professeur à la Faculté de médecine de Paris, pour ses recherches d'embryologie expérimentale.

— 80.000fr au **Muséum national d'histoire naturelle**, pour la publication de ses Archives.

— 30.000fr à **l'École polytechnique**, pour sa Bibliothèque.

— 10.000fr à la **Société d'encouragement pour l'industrie nationale**, pour sa Bibliothèque.
Rapporteur : M. L. de Broglie.

LECTURE.

M. Louis de Broglie, Secrétaire perpétuel, lit une *Notice sur la vie et l'œuvre de Aimé Cotton, membre de l'Académie*. Cette notice sera imprimée dans le recueil des *Notices et Discours*, t. III.

L. B., R. C.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

Ouvrages reçus pendant les séances de novembre 1953.

(*suite*).

Institut des Parcs nationaux du Congo belge. Exploration du Parc national Albert (Deuxième série). Fasc. I. *Les stades de récession du glacier Stanley occidental* (*Ruwenzori, Congo belge*), par Jean de Heinzelin de Braucourt. Exploration du Parc national de l'Upemba, mission G. F. de Witte, en collaboration avec W. Adam, A. Janssens, L. van Meel, R. Verheyen (1946-1949). Fasc. 9. *Contribution à l'étude du lac Upemba. A. Le Milieu physicochimique*, par Ludo Van Meel. Fasc. 17. *Nématodes parasites d'oiseaux*, par Claire Vuylsteke. *Embioptera*, par Yvette Jolivet. *Cheleutoptera: Lonchodidæ*, par Yvette Jolibois. *Coleoptera : Dacninæ*, von Kurt Delkeskamp. *Coleoptera : Prioninæ*, par Pierre Basilewsky. *Coleoptera : Cerambycinæ*, by Evelyn A. J. Duffy. *Diptera : Celyphidæ*, par Paul Vanschuytbroeck. *Hymenoptera: Tenthredinoïdea*, par Jean Pasteels. Fasc. 23. *Cixiidæ* (*Hemiptera Homoptera*), par Henri Synave. Bruxelles, 1953; 4 fasc. 28 cm.

Pacific science Association. *Organizations engaged in scientific research on an international scale in the Pacific*, compiled by Pacific science council secretariat. Honolulu, Bishop Museum, 1953; 1 fasc. 27 cm.

Flore de Madagascar et des Comores (*Plantes vasculaires*). 65e fam. : *Polygonacées*, par A. Cavaco; 186e fam. : *Lobéliacées*, par F. E. Wimmer. Paris, Firmin-Didot, 1953; 2 fasc. 25 cm (présentés par M. H. Humbert).

Termopropulsion des avions. Turbines et compresseurs axiaux, par René Bidard. Préface de Georges Darrieus. Deuxième édition. Paris, Gauthier-Villars, 1954; 1 vol. 27 cm (présenté par M. G. Darrieus).

Filatura a freddo, par Alessandro Veneroso. Estratto dagli *Annali della sperimentazione agraria* (nuovo serie). Roma, 1953; 1 fasc. 24 cm.

I principi fondamentali della conoscenza, par Vladimiro Nucci. Roma, Litografia Marves, 1953; 1 vol. 24 cm.

Sur les formations hexagonales, par Matthias Matschinski. Extrait du *Bulletin de la Société géologique de France*, 6e série. T. II, 1952; 1 fasc. 25 cm.

Systèmes de tourbillons sujets à certaines conditions de minima. Application à la formation des rides éoliennes, des dunes, etc., par Matthias Matschinski. Extrait des *Annales de géophysique*. T. VIII. Fasc. 4, 1952; 1 fasc. 27 cm.

Histoire de la chimie par Paul Walden, traduite et préfacée par Eugène Darmois. Paris, Lamarre, 1953; 1 vol. 17,5 cm.

(*A suivre*).

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 21 DÉCEMBRE 1953.

PRÉSIDENCE DE M. AUGUSTE CHEVALIER, PUIS DE M. MAURICE DE BROGLIE.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. le **Président** souhaite la bienvenue à M. **Georges de Rham**, Professeur aux Universités de Lausanne et de Genève, qui assiste à la séance.

M. le **Président** annonce le décès, survenu ce matin, à Paris, de M. **Emmanuel de Margerie**.

L'allocution nécrologique d'usage sera lue en la prochaine séance par M. **Charles Jacob**. M. le Président invite l'Académie à se recueillir en silence, pendant une minute, en signe de deuil.

M. le **Président** signale que l'Académie ayant décidé de ne plus se réunir entre la fête de Noël et le jour de l'An, la prochaine séance hebdomadaire aura lieu le lundi 4 janvier 1954.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Le méso-aminonaphtacène, sa constitution et quelques dérivés.* Note (*) de MM. **Charles Dufraisse**, **André Étienne** et **Bernard Rütimeyer**.

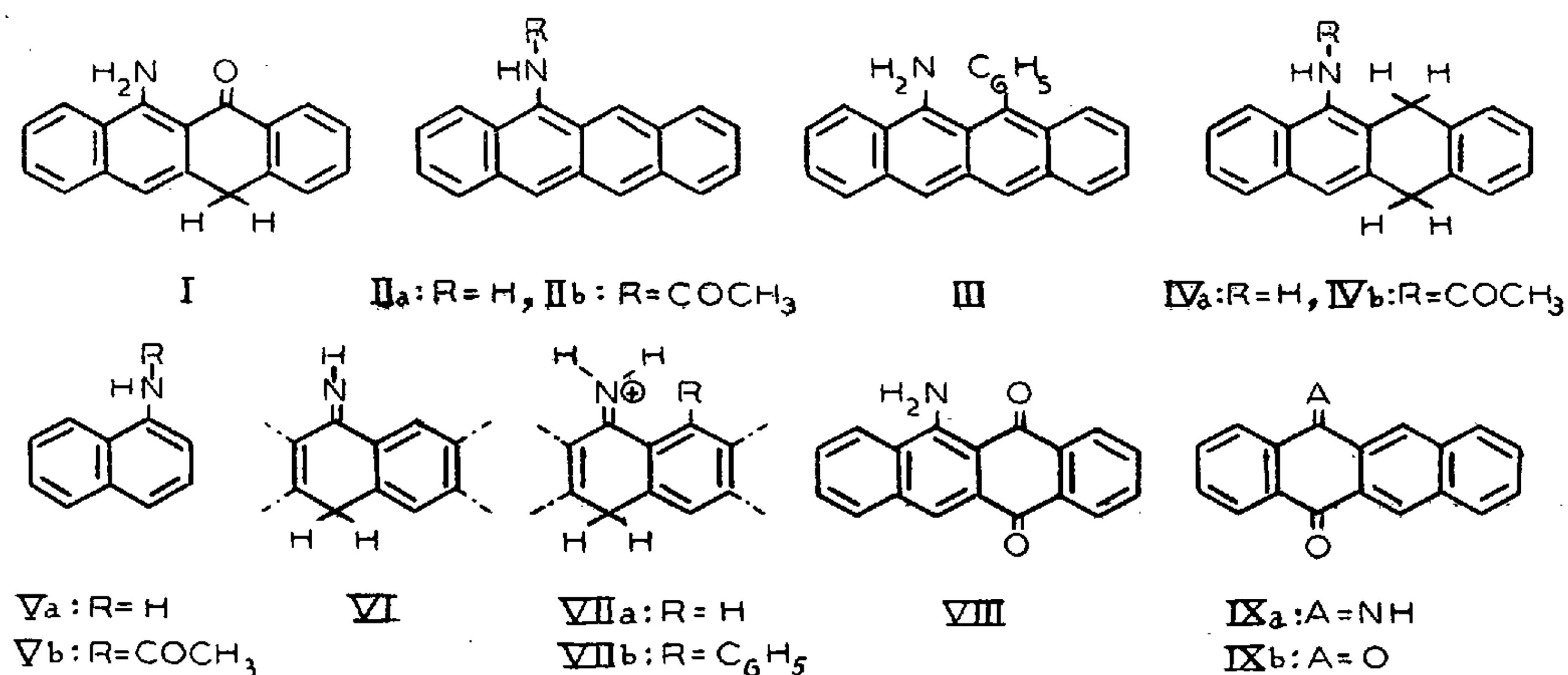
La réduction d'une méso-aminonaphtacénone et l'aromatisation du corps hydrogéné intermédiaire conduisent à l'aminonaphtacène. L'existence de deux formes tautomères a été établie à l'aide des spectres d'absorption.

Dans une Note précédente [1] nous avions montré que la phénylation de l'amino-9 hydroxy-12 naphtacène sous sa forme tautomère aminocétonique, I, avait conduit à l'amino-9 phényl-12 naphtacène, III. A partir de la même

(*) Séance du 9 décembre 1953.

(1) Ch. Dufraisse, A. Étienne et B. Rütimeyer, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 642.

matière première nous avons tenté d'obtenir l'amino-9 naphtacène simple, II*a*, par la réduction de sa fonction carbonyle. Cette naphtacène-amine a effectivement été isolée; ses propriétés chimiques et physiques sont comparées à celles de son dérivé phénylé, III.



a. La réduction de l'amino-9 naphtacénone-12 se fait par l'hydrure double de lithium et d'aluminium en atmosphère inerte. Cependant ce réactif, très énergique, ne permet pas de s'arrêter au stade d'amine aromatique, II*a*, mais conduit directement, par une hydrogénation plus poussée, à l'amino-9 dihydro-11.12 naphtacène, $C_{18}H_{15}N$, IV*a*, F_{inst} 173-174°, plaquettes incolores (alcool propylique). Par acétylation, on obtient l'acétylamino-9 dihydro-11.12 naphtacène, $C_{20}H_{17}NO$, IV*b*, F_{inst} 245-246°, aiguilles incolores (toluène).

Du fait de la grande sensibilité de l'aminonaphtacénone, I, vis-à-vis de l'oxygène en milieu alcalin, nous n'avons pas pu éviter, durant cette réduction, la formation d'une petite quantité d'amino-9 naphtacènequinone-11.12, VIII, F_{inst} 273-274°. Ce corps, identifié avec un échantillon authentique pur ([2]), F_{inst} 273-274° (xylène), a été régulièrement préparé en soumettant à l'action de l'oxygène une solution d'aminonaphtacénone, I, en potasse méthylique. Dans cette réaction, il se forme cependant en prépondérance, à côté de VIII, un produit de doublement (F_{inst} 318°), déjà obtenu ([3]).

b. Les deux produits dihydronaphtacéniques, IV*a* et IV*b*, déshydrogénés par le soufre vers 220° sous vide, se transforment en corps aromatisés correspondants II*a* et II*b*. L'amino-9 naphtacène, $C_{18}H_{13}N$, II*a*, F_{inst} 263-264° (bisublimé) se présente sous forme de longues aiguilles violet pourpre, lentement altérables à l'air, mais stables sous vide. Son chlorhydrate, $C_{18}H_{14}NCl$, VII*a*,

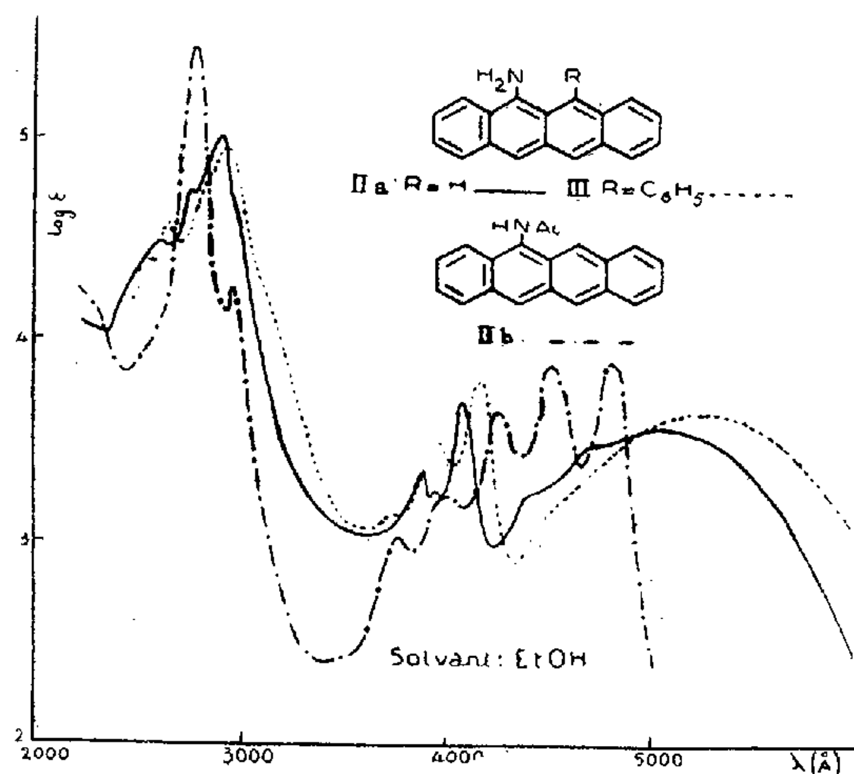
---

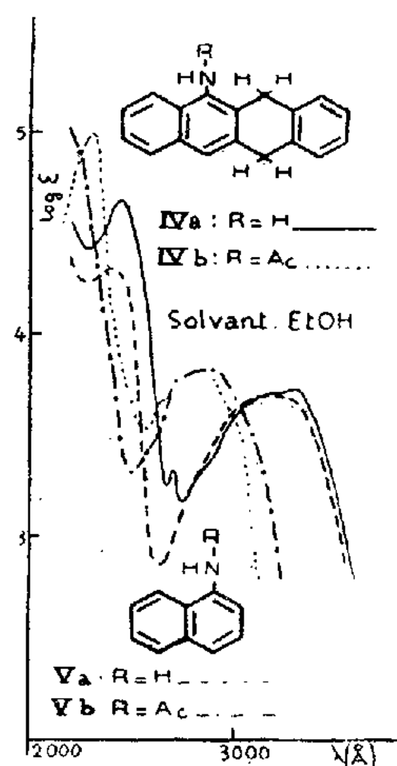
([2]) Échantillon procuré par M. C. Marschalk. C. MARSCHALK et C. STUMM, *Bull. Soc. Chim.*, (5), 15, 1948, p. 418.

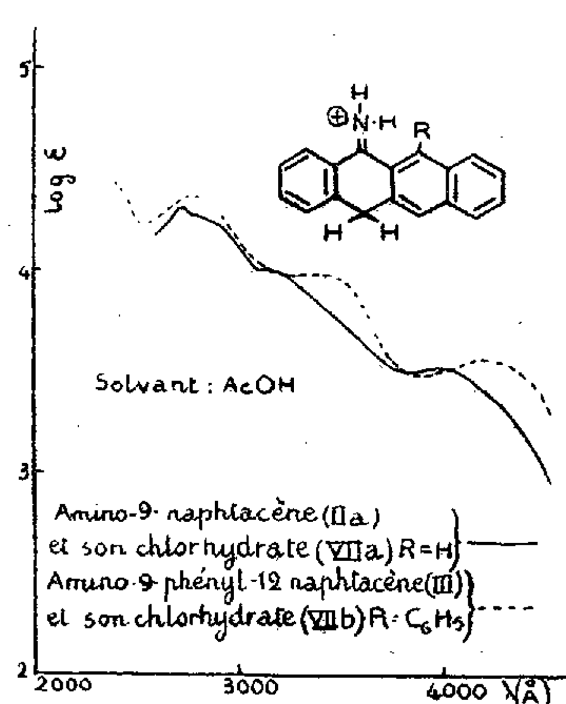
([3]) R. BUCOURT, travail inédit.

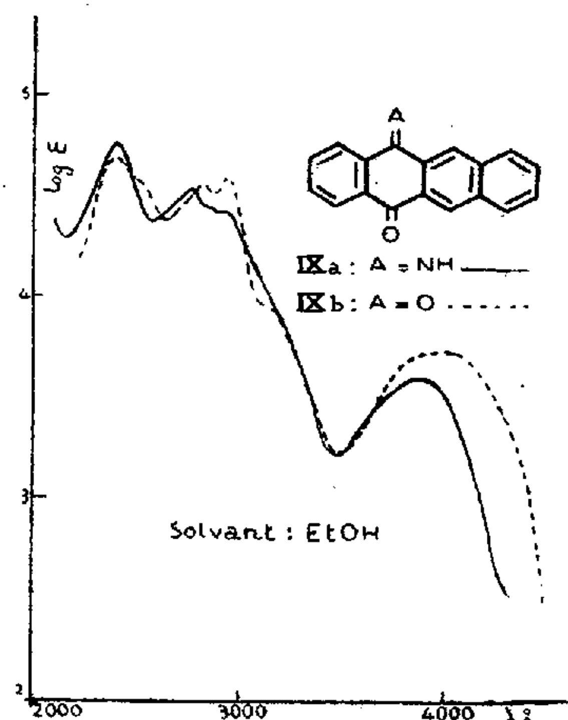
fusion peu nette vers 220°, est un corps jaune, se décomposant lentement à la température ordinaire et plus rapidement par la chaleur.

L'action du chlorure d'acétyle sur l'amine, II*a*, donne l'acétylamino-9 naphtacène, $C_{20}H_{15}NO$, II*b*, F_{inst} 279-280°, aiguilles jaunes (alcool propylique), fortement fluorescent en solution organique. Il est identique au produit obtenu par aromatisation de l'acétylamino-9 dihydro-11.12 naphtacène, IV*b*, par le soufre, ainsi qu'il vient d'être dit.









c. L'instabilité de l'amine à l'air, déjà constatée à l'état solide, est fortement accentuée en solutions organiques; ces dernières, soumises à l'action de l'air, ou mieux de l'oxygène, se décolorent plus ou moins rapidement selon le solvant. On obtient ainsi, comme ce fut le cas pour son dérivé phénylé, III (¹), un produit d'autoxydation : l'imine en 9 de la naphtacène quinone-9.10, $C_{18}H_{11}NO$, IX*a*, F_{inst} 236-237°, aiguilles jaune pâle (benzène), facilement

hydrolysables par les acides en naphtacène quinone-9.10, IX*b*, anciennement connue ([4]).

d. Les structures des produits décrits ci-dessus ont été établies ou vérifiées par leurs spectres d'absorption ultraviolette et visible.

En ce qui concerne les corps hydrogénés, IV*a* et IV*b*, on notera que le spectre de l'amino-9 dihydro-11.12 naphtacène, IV*a*, et celui de l'α-naphtylamine, V*a*, sont pratiquement superposables, à part un glissement bathochrome dans les courtes longueurs d'onde; ceci correspond d'après Hirschberg et Jones ([5]) à une substitution sur les sommets 2-3 du noyau naphtalénique. La molécule d'hydrogène n'est donc pas fixée sur le cycle aminé. De même, la courbe spectrale de l'acétylamino-9 dihydro-11.12 naphtacène, IV*b*, est comparable à celle de l'acétylamino-1 naphtalène, V*b*, avec, ici encore, un faible décalage dans les courtes longueurs d'ondes.

Dans le cas de la naphtacène-amine, II*a*, on sait qu'elle peut théoriquement exister sous deux formes tautomères : l'une aminée aromatique, II*a*, l'autre iminée dihydroaromatique, VI. D'une part, le spectre d'absorption de l'amine libre, II*a*, en solvant neutre, est celui d'une amine aromatique, comparable à celui de son dérivé phénylé III, déjà étudié et discuté précédemment ([1]); soulignons seulement le léger effet hypsochrome qui se manifeste, comme on doit s'y attendre, quand on passe du corps phénylaminé au corps aminé simple. En ce qui concerne le dérivé N-acétylé, II*b*, le spectre a le profil ordinaire de celui des corps naphtacéniques vrais. Au contraire, si on les prend en acide acétique, les spectres de l'amine, II*a*, et de son chlorhydrate, VII*a*, sont pratiquement superposables entre eux et totalement différents, comme profil et comme position, du spectre de l'amine en solvant neutre. A titre de comparaison, on a enregistré sur le même graphique les spectres, pris dans les mêmes conditions, du dérivé phénylé en péri, III; ils montrent les mêmes particularités avec, seulement, le léger déplacement prévu vers le visible. Ceci nous indique, d'une part, que les amines naphtacéniques, II*a* et III, bases faibles, sont salifiées simplement par l'acide acétique, tout comme, d'ailleurs, leurs chlorydrates en solution très diluée dans l'acide acétique, et, d'autre part, que les sels de l'amino-9 naphtacène ont une structure imonium, dihydronaphtacénique, VII*a*, comme cela avait déjà été constaté dans le cas du chlorhydrate du dérivé phénylé ([1]).

La constitution de la quinone mono-imine, IX*a*, ne prête à aucune ambiguïté, puisque son spectre est presque identique à celui de la naphtacène-quinone, IX*b*.

([4]) L. F. Fieser, *J. Amer. Chem. Soc.*, 53, 1931, p 2330.

([5]) *Canad. J. Research*, 27, 1949, p. 437.

OCÉANOGRAPHIE. — *Variation, en mer, de la teneur en oxygène dissous au proche voisinage des sédiments.* Note de MM. **Jean Brouardel** et **Louis Fage**.

On sait qu'en général, dans les océans, la teneur en oxygène dissous décroît avec la profondeur, mais il ne semble pas que l'on ait étudié à ce point de vue la couche d'eau qui se trouve au voisinage immédiat du fond et qui recouvre les sédiments [1]. De nombreux dosages effectués au cours de deux années consécutives en Méditerranée, au large de Monaco, nous permettent d'apporter quelques données à cet égard.

D'une première série de dosages exécutés en 1952 sur des échantillons d'eau prélevés à l'aide de carottiers de divers modèles, par des fonds de 200 à 1000 m, nous pouvions déjà conclure que la teneur en O_2 dissous décroît brusquement au proche voisinage du sédiment, et nous émettions l'hypothèse que cette décroissance devait atteindre son maximum au ras même de celui-ci [2]. Les nouvelles recherches poursuivies en 1953 ont eu pour but de préciser ce point important.

Les prises ont été faites à l'aide d'un carottier en matière plastique de 1,10 m de longueur et de 5 cm de diamètre. Quand ce tube cylindrique, ouvert aux deux bouts, touche le fond, en même temps que la carotte pénètre à sa partie inférieure, un clapet obture son extrémité supérieure renfermant un échantillon d'eau qui se situe dans le mètre au-dessus du sédiment. En découvrant successivement une série d'orifices échelonnés sur ce tube, de 14 en 14 cm, on peut analyser cette eau à des niveaux différents au-dessus de la carotte.

Les dosages mettent en évidence :

1° Que plus le sédiment est éloigné de la surface, plus la teneur en O_2 à son voisinage est faible. Par exemple sur des fonds de 80 m la teneur moyenne en O_2 de l'eau prélevée aux divers étages du tube est de l'ordre de 8 mg/l, et seulement de 6 mg/l sur des fonds de 600 m.

2° Que la teneur en O_2 de l'eau renfermée dans le carottier diminue au fur et à mesure que l'on arrive plus près de la carotte. Elle est en moyenne, pour des fonds de 460 m, dans les différents étages considérés de haut en bas, de 6,57, 6,51, 6,50, 6,47 et 6,35 mg/l. Donc, dans une colonne d'eau de 70 cm de hauteur (5 étages de 14 cm), la perte d'O_2 est égale à — 0,22 mg/l.

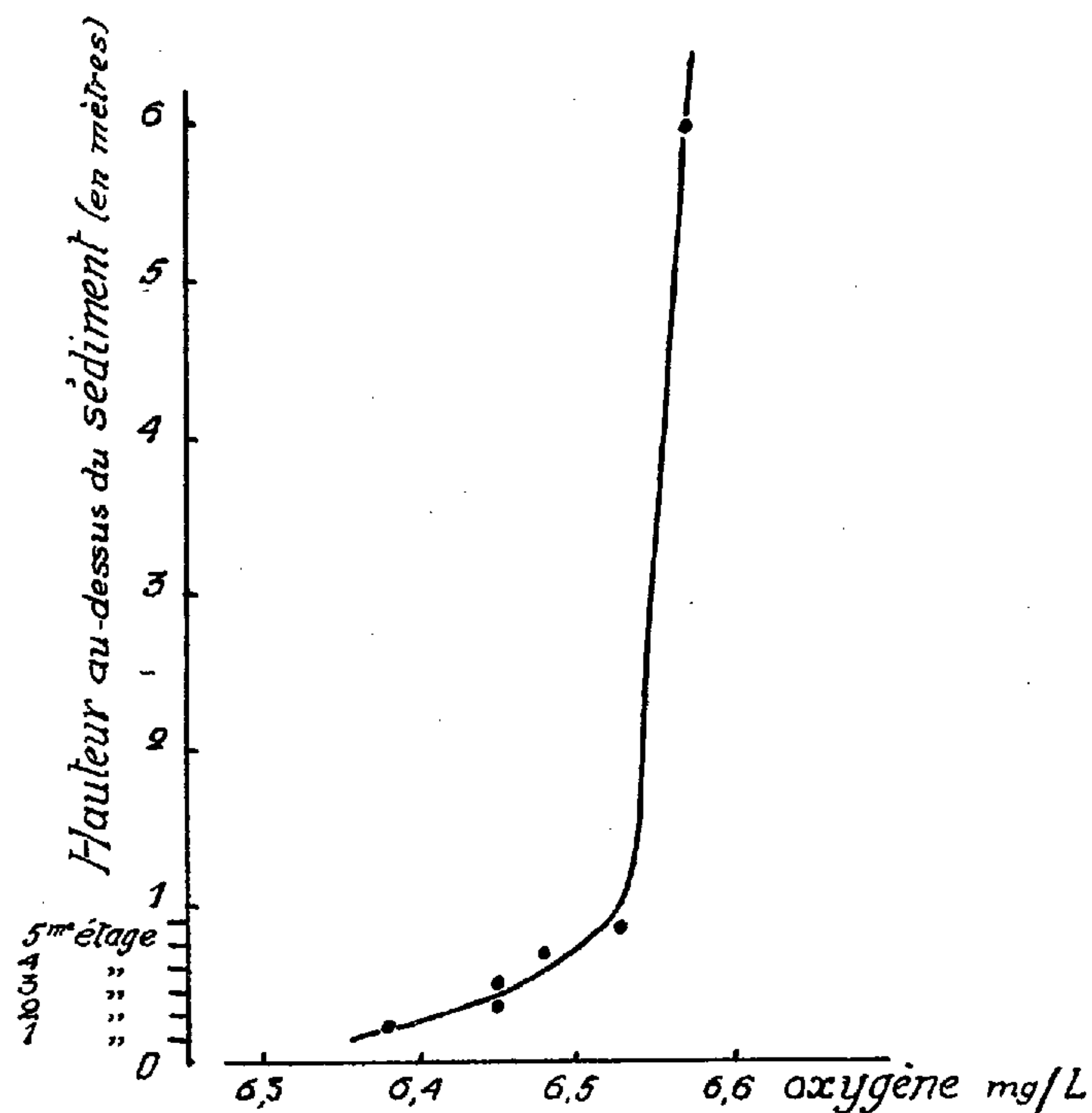
Il importait de savoir à partir de quelle distance du sédiment s'amorce cette chute brusque d'O_2. A cet effet, nous avons fixé sur le câble de descente, à 5 m au-dessus du carottier, donc à 6 m au-dessus du sédiment,

---

(1) *Voir* cependant F. F. Koczy, *Assoc. Océanogr. physique*; Assemblée générale, Bruxelles, 1951, *Proc. verb.*, n° 5, p. 145.

(2) *Deep Sea Research*, 1, n° 13, 1953 (sous-presse).

un tube en plexiglas de 40 cm de longueur et 4 cm de diamètre dans lequel l'eau circule librement à la descente et que deux clapets ferment automatiquement dès que le carottier touche le fond. Les dosages effectués, d'une



part, dans l'eau contenue dans le tube et, d'autre part, dans celle prélevée aux différents étages du carottier, donnent en moyenne, pour des profondeurs de 150 à 580 m, les nombres suivants :

	Tube.	5ᵉ étage.	4ᵉ étage.	3ᵉ étage.	2ᵉ étage.	1ᵉʳ étage.
mg/*l*............	6,57	6,53	6,48	6,45	6,45	6,38

Ainsi, entre le tube et l'étage supérieur du carottier, c'est-à-dire sur une hauteur de 5 m, la teneur en O_2 varie très peu (— 0,04) et c'est seulement à partir du dernier mètre au-dessus du fond que s'amorce la chute brusque de la teneur en O_2, qui s'accentue dans les derniers centimètres recouvrant le sédiment (*figure*); celui-ci constitue donc une couche puissamment réductrice, cause du phénomène que nous analysons.

Nous avons alors essayé de déterminer à quelle vitesse se fait cette oxydation. Avec les précautions nécessaires, nous avons étalé sur 5 cm d'épaisseur, au fond d'un bac d'une contenance de 380 l, 30 l de sédiment prélevé au large et dont la couche supérieure avait été desséchée à l'étuve à 110° C. Le bac, haut de 55 cm, étant rempli d'eau de mer de teneur en O_2 connue, nous avons, chaque jour, dosé les variations de cette teneur

à différents niveaux. Il a été constaté que, dans la couche d'eau de 1 cm d'épaisseur au contact du sédiment, la teneur en O_2 s'abaisse si rapidement qu'au bout de 30 heures elle a diminué de moitié; au bout de trois jours, elle n'est plus que de l'ordre du milligramme et, au bout de neuf jours, elle est si faible qu'elle ne peut plus être mise en évidence par des méthodes sensibles au 2/100e de milligramme : cette couche d'eau ne contient pratiquement plus d'oxygène. Pendant le même temps, la couche située seulement à 10 cm au-dessus n'a perdu que 0,5 mg.

Ainsi sont mises en évidence, d'une part, la très grande rapidité d'oxydation du sédiment et, d'autre part, l'extrême lenteur de diffusion du gaz dissous. Ce qui est de nature à expliquer que la chute rapide de la teneur en O_2 observée *in situ*, ne se produit qu'au proche voisinage du sédiment.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Influence de l'altitude sur la teneur en manganèse des plantes phanérogames.* Note de MM **Gabriel Bertrand** et **Lazare Silberstein.**

La découverte récente de l'influence favorable et très marquée de l'altitude sur la teneur en rubidium des Phanérogames (1) nous a conduits à examiner s'il en était de même à l'égard d'un autre oligoélément, le manganèse, dont les propriétés physiques, chimiques et physiologiques sont très différentes.

Nous avons utilisé pour cet examen les mêmes échantillons de plantes rassemblées au cours d'excursions, étagées dans les Alpes entre 1000 et 3 000 m d'altitude, qui avaient servi pour les dosages du rubidium.

La colonne de droite du tableau ci-après contient les résultats que nous venons d'obtenir et le colonne de gauche, les moyennes des teneurs en manganèse des familles correspondantes que nous avons antérieurement publiées (2). Les teneurs en manganèse sont exprimées en milligrammes par kilogramme de plantes séchées à + 105° C.

L'examen de cet ensemble de résultats donne lieu à deux conclusions principales. La première est celle de l'existence d'une relation entre l'altitude et la teneur des espèces végétales en certains éléments, relation découverte à propos du rubidium et que l'on retrouve au sujet du manganèse : dans plus des 2/3, en effet, des cas étudiés aujourd'hui, la teneur en manganèse est manifestement plus grande que dans les nombreuses espèces des champs, des plaines et des bois situés seulement à quelques dizaines ou centaines de mètres au-dessus du niveau de la mer.

(1) G. Bertrand et D. Bertrand, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 1369.

(2) G. Bertrand et L. Silberstein, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 1458. Dans le Tableau de cette Note, après Scrofulariées,

au lieu de : 12 470,6, *lire* : 11 101,5.

Noms des familles.	Espèces analysées.	Mn en moyenne.	Noms des espèces nouvellement analysées.	Mn trouvé.
			du Col de l'Iseran (environ 2800 m) :	
Crucifères.....	26	43,7	*Erysimum pumilum* Gaud............	74,2
Caryophyllées..	21	110,4	*Lychnis alpina* L....................	84,7
			Saponaria ocymoides L...............	35,7
			Gypsophila repens L.................	67,8
			Soit en moyenne..............	62,7
Saxifragées....	1 (*)	24,0	*Saxifraga exarata* Vill...............	276,6
			Saxifraga moschata Wulf............	173,8
			Soit en moyenne..............	225,2
Composées....	34	62,3	*Doronicum grandiflorum* L..........	71,9
Scrofulariées...	11	101,5	*Linaria alpina* L....................	133,5
			Veronica bellidioides L...............	76,0
			Bartsia alpina L.....................	126,3
			Soit en moyenne..............	111,9
Boraginées.....	10	67,8	*Myosotis alpestris* Schmidt............	45,6
			du Lautaret (1000 à 2000 m) :	
Composées.....	34	62,3	*Artemisia absinthium* L..............	36,5
Gentianées.....	1 (**)	67,0	*Swertia perennis* L...................	10,5
Labiées.......	26	64,3	*Satureia grandiflora* L...............	49,4
			Calamintha Acinos L.................	47,2
			Nepeta Nepetella L...................	23,5
			Soit en moyenne..............	40,0
Orchidées......	6	36,5	*Orchis conopea* L.....................	17,6
			du Massif de la Grande-Chartreuse (de 900 à 1000 m) :	
Ombellifères...	14	64,2	*Astrantia major* L....................	26,0
			Ægopodium Podagraria L...........	21,0
			Soit en moyenne..............	23,5
Valérianées....	1 (***)	83,0	*Valeriana sambucifolia* Mikan.........	20,8
Gentianées.....	2 (**)	67,0	*Gentiana lutea* L.....................	44,5
Joncacées......	4	222	*Luzula nivea* (L.) D. C...............	519,4

(*) *Saxifraga granulata* L.
(**) *Gentiana Kochiana* Perr. et Song.
(***) *Valeriana officinalis* L.

La seconde conclusion est celle de l'indépendance de cette relation, pouvant aller jusqu'à son renversement, lorsqu'on passe à d'autres espèces ou familles végétales, par exemple, comme on le voit dans le tableau, à des Caryophyllées, à des Ombellifères ou à des Labiées.

Le double aspect de l'influence, d'ailleurs complexe, de l'altitude sur la teneur des plantes en manganèse est surtout pertinent lorsqu'on le considère par rapport aux plantes typiquement alpines, dont tous les échantillons

examinés par nous provenaient d'un espace très restreint, de quelques dizaines de mètres carrés, et comprenaient, en conséquence, des plantes développées dans les mêmes conditions de sol et de climat.

Les différences quantitatives de répartition du rubidium et du manganèse entre les espèces végétales sous l'influence de l'altitude doivent tenir, pour une part importante, à la physiologie même des espèces prises en considération (³).

IMMUNOLOGIE. — *Résultats de trente années d'application dans le monde, de la vaccination contre la diphtérie au moyen de l'anatoxine diphtérique.* Note de M. **Gaston Ramon**.

Ainsi que nous l'avons rappelé récemment (¹), nous faisions connaître ici-même, dans une Note présentée par Émile Roux, le 10 décembre 1923, il y a donc trente ans, l'anatoxine diphtérique et le principe de l'immunisation par ce nouvel antigène (²).

En cet anniversaire nous tenons à exposer, très brièvement, les résultats de trente années d'application, dans le monde, de la méthode de vaccination contre la diphtérie par l'anatoxine diphtérique (³).

Les essais initiaux de vaccination effectués à la fin de l'année 1923 et dès le début de 1924, à Paris en premier lieu, apportèrent la preuve que l'anatoxine tout en étant *totalement inoffensive* pour l'espèce humaine est bien capable de conférer à l'enfant comme à l'adulte, de même qu'à l'animal d'expériences, l'*immunité* à l'égard de la toxi-infection diphtérique. Bientôt les résultats acquis dans ces tout premiers essais forcèrent l'attention et la méthode de vaccination anatoxique entra dans la pratique en France. C'est d'abord dans des collectivités plus ou moins grandes : écoles d'infirmières, pensionnats, sanatoriums, etc., et surtout dans l'Armée que la méthode donna la mesure de sa valeur préventive contre la diphtérie.

La vaccination au moyen de l'anatoxine diphtérique fut introduite à dater de 1930 dans l'*Armée française*, elle y devint obligatoire (loi du 21 décembre 1931 complétée par celle du 15 août 1936). Cette mesure obligatoire, bien observée, devait se traduire rapidement par la dimi-

---

(³) Au sujet de l'absorption spécifique des éléments d'un même sol par des plantes diverses, *voir* : G. Bertrand et V. Ghitescu, *Comptes rendus*, **199**, 1934, p. 1269; G. Bertrand et L. Silberstein, *Comptes rendus*, **202**, 1936, p. 261; G. Bertrand et L. Silberstein, *Comptes rendus*, **203**, 1936, p. 1481 et **204**, 1937, p. 200.

(¹) *Comptes rendus*, **237**, 1953, p. 1295.

(²) *Comptes rendus*, **177**, 1923, p. 1338.

(³) On trouvera de plus amples détails et de nombreuses références bibliographiques dans un Mémoire sous presse : *Revue d'Immunologie*, **17**, 1953, n° 4.

nution considérable de la morbidité diphtérique. Les médecins militaires ont été unanimes à déclarer que, sous l'influence de la vaccination antidiphtérique, la diphtérie avait en 1939, à la veille de la guerre, pratiquement disparu de l'Armée où elle sévissait jusque-là à l'état endémo-épidémique dans un certain nombre de corps de troupes.

Une autre application des plus démonstratives de la vaccination par l'anatoxine est celle qui a été réalisée à Paris. Alors qu'en 1925 on enregistrait un total de 2 836 cas de diphtérie dont 188 mortels (bien que le traitement par le sérum antidiphtérique fut mis en œuvre dans les meilleures conditions), par contre en 1952, alors que la plupart des assujettis ont été correctement vaccinés (92 % en moyenne dans les écoles), on ne signale plus que 99 cas de diphtérie parmi lesquels quatre décès, tous chez des non vaccinés. En conséquence de la diminution considérable de la morbidité diphtérique sous l'influence de la vaccination anatoxique, la plupart des Services de la diphtérie des Hôpitaux de Paris ont fermé successivement leurs portes.

Du fait des entraves mises par les adversaires de toute vaccination à l'exécution des lois et règlements qui avaient rendu obligatoire chez l'enfant la vaccination antidiphtérique (lois de 1938 et de 1940), du fait également de la guerre et de l'occupation, cette vaccination ne devait atteindre un important développement, dans la France entière, qu'au cours des années qui ont suivi la Libération. C'est ainsi que la morbidité diphtérique, qui était depuis 1919 et avant 1945, de 20 000 cas en moyenne chaque année, est tombée à 2 689 cas en 1951 et la mortalité annuelle moyenne qui était pendant la même période de 2 200 décès s'est trouvée réduite à 135, en 1951, pour l'ensemble de notre pays.

A peine avions-nous jeté, en 1923, les bases de l'immunisation active contre la diphtérie que la méthode pénétra à l'étranger, en premier lieu aux *États-Unis* et au *Canada*. « En 1924, a écrit le savant hygiéniste et immunologiste américain William Park, nous acceptions, mon collaborateur Zingher et moi, la supériorité de l'anatoxine de Ramon... » [4]. De leur côté, Fitz Gerald, Fraser, McKinnon et Ross des Laboratoires de l'Institut d'Hygiène de l'Université de Toronto, ont déclaré : « Dès 1925, en conséquence des travaux de Ramon, l'anatoxine était préparée dans nos laboratoires et distribuée dans tout le Canada, les études expérimentales et cliniques ayant démontré sa valeur comme agent préventif de la diphtérie, valeur basée sur son innocuité et sur ses propriétés immunisantes » [5].

Sous des auspices aussi favorables, la vaccination antidiphtérique par l'anatoxine, s'était donc implantée et avait pris son essor aux États-Unis

---

[4] William H. Park, *The Journ. of the Am. Med. Assoc.*, **109**, 1937, p. 168.

[5] J. G. Fitz Gerald et ses associés, *The Lancet*, **1**, 1938, p. 391.

et au Canada. Dans la suite, à mesure que se développait l'application de la méthode, la morbidité et la mortalité par diphtérie diminuaient de plus en plus rapidement dans ces pays.

Par exemple à *New-York* (ainsi qu'il ressort du tableau I), avant 1920, c'est-à-dire avant l'introduction de la vaccination anatoxique, on enregistrait en moyenne chaque année 14 000 cas de diphtérie et 1 290 morts du fait de cette maladie et malgré la sérothérapie bien appliquée. Or en 1952, il n'y a plus grâce à l'usage généralisé de la vaccination préventive que 15 cas de diphtérie et 1 décès.

TABLEAU I (*Cité de New-York*).

Années.	Nombre de cas et de morts par diphtérie de 1910 à 1952. Cas.	Morts.	Taux de mortalité pour 100 000 enfants.
1910-1919 (moyenne)	14 282	1 290	84,4
1920-1929 »	10 865	704	42,2
1930	3 794	198	11,4
1935	1 189	68	4,3
1940	386	10	1,4
1945	254	15	1
1950	72	2	0,1
1951	28	1	0,06
1952	15	1	0,06

Les mêmes résultats ont été obtenus dans d'autres grandes villes américaines telles que Chicago, Cleveland, Pittsburg, etc., dans lesquelles il n'y a eu aucun décès par diphtérie ni en 1949, ni 1950.

Des faits analogues ont été constatés dans les grandes villes canadiennes.

Ainsi, à *Toronto*, en 1920, on comptait 2 256 cas de diphtérie et 224 décès, alors qu'en 1950, il n'y avait plus que 2 cas de diphtérie et aucun décès (tableau II).

TABLEAU II (*Toronto*).

Années.	Population.	Morbidité diphtérique.	Mortalité.
1895	176 000 habitants	506 cas	147 décès
1920	512 000 »	2256 »	224 »
1929	585 628 »	1022 »	65 »
1940	696 555 »	21 »	0 »
1949	673 104 »	0 »	0 »
1950	–	2 »	0 »

Le Ministère anglais de la santé publique a engagé une véritable croisade contre la diphtérie à partir de 1941. De 1941 à 1951, environ 10 millions

d'enfants ont été vaccinés en *Angleterre* et dans le *Pays de Galles*, soit plus de 70 % de la population enfantine. Aussi, tandis qu'en 1938, par exemple, il y eut 65 000 cas de diphtérie et 2 861 morts (en dépit de la sérothérapie) par contre en 1951, le nombre des cas de diphtérie déclarés n'était plus que de 699 avec seulement 32 décès (tableau III).

Tableau III (*Angleterre et Pays de Galles*).

Années.	Nombre de cas de diphtérie.	Décès.
1938	65 006	2861
1941	50 797	2641
1945	18 596	722
1950	980	49
1951	699	32

Dans un Rapport présenté au Parlement britannique, en août 1951, par le Ministère de la Santé, il est proclamé : « Dans la lutte contre la diphtérie, le triomphe de l'immunisation continue » et dans un article tout récemment paru en Angleterre (juillet 1953) il est dit : « La campagne nationale de vaccination en Grande-Bretagne n'a guère plus de dix ans mais on estime que le pays a déjà bénéficié de 10 000 vies d'enfants et de quelque dix millions de livres sterling, économies représentant les frais de traitement hospitalier » ([6]).

Au *Danemark*, à *Copenhague*, grâce aux vigoureuses campagnes de vaccination menées à l'instigation première de Thorvald Madsen, il n'y a eu, en 1951, aucun cas de diphtérie.

En *Australie* où plus de 90 % des enfants ont été vaccinés dans les grandes villes et 85 % dans les campagnes, la mortalité par diphtérie est devenue exceptionnelle alors qu'il y a quarante ans, cette maladie jetait dans la tombe, bien qu'il fut fait usage du traitement par le sérum antidiphtérique et d'autres traitements encore, 1 enfant sur 4 000 chaque année.

Ainsi ces exemples pris parmi tant d'autres démontrent que, partout où la vaccination par l'anatoxine diphtérique est généralisée et convenablement pratiquée, la diphtérie recule et est en voie de totale disparition. A l'heure présente, grâce à cette vaccination, des centaines de millions d'êtres humains sont protégés contre la diphtérie et des dizaines de milliers d'enfants ont déjà échappé à la mort.

Tel est le bilan à porter à l'actif de la méthode d'immunisation préventive contre la diphtérie au moyen de l'anatoxine, méthode mise en évidence, ici même, il y a trente ans, et devenue rapidement d'un usage

---

([6]) *The Lancet*, 265, 1953, p. 125.

universel pour la sauvegarde contre une maladie épidémique jusque-là des plus redoutables et des plus redoutées.

Une fois de plus, est satisfaite au profit de la collectivité humaine tout entière, la loi de paix, de salut, d'humanité jadis édictée par Pasteur, laquelle doit tendre à délivrer l'Homme des fléaux qui l'assiègent et doit être, toujours selon Pasteur, la loi de la science française [7].

MAGNÉTISME. — *Les surstructures d'orientation.*
Note de M. **Louis Néel.**

Nous avons montré antérieurement [1] qu'il est possible d'interpréter les phénomènes de magnétostriction et d'anisotropie magnétique en admettant qu'il existe, entre deux atomes proches voisins dans un corps ferromagnétique, une énergie de *liaison* du type :

$$w = (l + m\,\delta r)\left(\cos^2\varphi - \frac{1}{3}\right) + \ldots, \tag{1}$$

où φ est l'angle de l'aimantation spontanée avec la direction de la liaison, δr la différence entre la distance réelle r des deux atomes et une distance moyenne r_0, l et m deux constantes dépendant de la nature des deux atomes interagissants. Dans une solution solide appartenant au système cubique et contenant deux constituants A et B, de concentrations atomiques c_a et c_b ($c_a + c_b = 1$), la constante l prend alors les valeurs l_{aa}, l_{ab} ou l_{bb} selon la nature des deux atomes de la liaison. En l'absence de ferromagnétisme, la répartition des liaisons est isotrope : parmi toutes les liaisons de même orientation, les proportions des nombres des liaisons A-A, A-B ou B-B gardent toujours les mêmes valeurs, indépendantes de l'orientation choisie. Il n'en est plus de même lorsqu'il existe une aimantation spontanée J_s, car l'énergie de la liaison dépend de son orientation par rapport à J_s. Si J_s est orienté par un champ extérieur H_1 et si la température T_1 est assez élevée pour que les atomes puissent changer de place, la solution solide acquiert une anisotropie uniaxiale, d'axe parallèle à H_1. Si on trempe ensuite jusqu'à une température T_0 suffisamment basse pour supprimer la diffusion, la solution solide conserve alors une anisotropie permanente, indépendante de la direction actuelle de J_s et susceptible d'être mise en évidence par l'étude de l'anisotropie magnétique. Nous dirons qu'il y a *surstructure d'orientation*.

Si c_a et L_1/RT_1 sont petits devant l'unité, la probabilité pour qu'*une* liai-

---

[7] Discours prononcé à l'inauguration de l'Institut Pasteur (*Ann. Inst. Pasteur*, **2**, 1888, p. 30).

[1] L. Néel, *Comptes rendus*, **237**, 1953, p. 1468.

son A-A possède l'orientation α est donnée par

$$\varpi(\alpha)=\frac{1}{n}\left[1-\frac{L_1}{RT_1}\left(\cos^2\varphi-\frac{1}{3}\right)\right],$$

où n est le nombre des orientations distinctes de la liaison, c'est-à-dire le nombre des proches voisins, R la constante des gaz et φ l'angle de la liaison avec H_1. La quantité L_1 est la valeur à T_1 de

$$L=N_a(l_{aa}+l_{bb}-2l_{ab}).$$

où N_a est le nombre d'Avogadro. En trempant ensuite jusqu'à T_0, les termes écrits en (1) jouent maintenant un rôle puisque la symétrie n'est plus cubique : il apparaît une densité D_u d'énergie d'anisotropie, liée à la surstructure d'orientation et donnée par

$$(2)\qquad D_u=\frac{nc_a^2 L_1 L_0}{2\,VRT_1}Q,$$

où Q est donné en fonction des cosinus directeurs β_1, β_2, β_3 du champ H_1 et γ_1, γ_2, γ_3 de la direction actuelle de l'aimantation par la relation

$$Q=\frac{1}{9}-s_{22}+(s_{22}-s_4)(\beta_1^2\gamma_1^2+\beta_2^2\gamma_2^2+\beta_3^2\gamma_3^2)-4s_{22}(\beta_1\beta_2\gamma_1\gamma_2+\beta_2\beta_3\gamma_2\gamma_3+\beta_3\beta_1\gamma_3\gamma_1).$$

Les quantités s_4 et s_{22} sont les valeurs moyennes de α_i^4 et de $\alpha_i^2\alpha_j^2$, pour les n orientations possibles de la liaison, α_1, α_2, α_3 étant les cosinus directeurs de celle-ci avec les axes quaternaires comme axes de coordonnées. Pour une substance polycristalline isotrope, on a $s_4=1/5$ et $s_{22}=1/15$ tandis que dans le système du cube à faces centrées, on trouve $s_4=1/6$ et $s_{22}=1/12$. On a désigné par V le volume atomique et par L_0 la valeur de L pour $T=T_0$. L'expression (2) relative aux petites valeurs de c_a peut s'étendre par une première approximation à l'intervalle entier des concentrations en remplaçant simplement c_a^2 par $c_a^2c_b^2$.

Dans une substance isotrope, D_u prend la forme simple

$$(3)\qquad D_u=-\frac{nc_a^2c_b^2 L_0L_1}{15\,VRT_1}\cos^2\theta$$

en désignant par θ l'angle de la direction actuelle de l'aimantation avec le champ H_1.

Comme nous l'avons montré précédemment, $N_a l$, à la température ambiante est de l'ordre de 10^8 à 10^9 ergs : en admettant pour L_0 et L_1 le même ordre de grandeur, on trouve que le coefficient de $\cos^2\theta$ est de l'ordre de 10^3 à 10^5 ergs/cm³ pour $T_1=800°$K et $c_a=c_b=1/2$.

Les surstructures d'orientation introduites ici n'ont absolument pas de rapport avec les surstructures du type ordinaire car la nature et la symétrie des forces qui leur donnent naissance sont entièrement différentes. Bien au contraire l'existence d'une surstructure ordinaire empêche l'apparition de la surstructure

d'orientation puisque les atomes A et B occupent alors des positions entièrement déterminées.

On sait qu'il est possible, au moyen d'un traitement thermique dans un champ magnétique, de communiquer à certains alliages comme le permalloy une anisotropie magnétique uniaxiale susceptible de dépasser largement 10^3 ergs/cm^3 et dont l'origine n'a jamais été élucidée d'une manière entièrement satisfaisante. Nous proposons d'attribuer cette anisotropie à la présence d'une surstructure d'orientation. L'étude des monocristaux confirme cette attribution. La formule (2) montre en effet qu'en traitant un disque découpé dans un plan (110) par un champ H_1 dirigé successivement suivant les directions $[1\bar{1}1]$, $[1\bar{1}0]$ et $[001]$, on obtient des densités d'énergie d'anisotropie qui, dans ce même plan (110), sont du type $D_u \cos^2 \theta$, avec des valeurs de D_u respectivement proportionnelles à 4,3 et 2. L'expérience a été faite par Chikazumi et citée par Kaya (²) : il trouve $1,25.10^3$; $0,69.10^3$ et $0,46.10^3$ ergs/cm^3. L'accord est satisfaisant eu égard aux difficultés expérimentales et peut-être au fait d'avoir négligé dans la théorie l'action des seconds voisins.

L'interprétation proposée permet aussi de comprendre un fait curieux découvert par Snoek et cité par Rathenau (³), à savoir que l'alliage de composition $FeNi_3$ ne présente aucune anisotropie uniaxiale lorsqu'il a été ordonné, avant de le refroidir dans le champ H_1. Nous avons en effet signalé plus haut que la surstructure d'orientation est incompatible avec une surstructure du type ordinaire.

Nous estimons qu'il convient également d'attribuer à des surstructures d'orientation les anisotropies magnétiques d'alliages très divers, du type Fe—Si, Fe — Co, Fe — Ni — Co, etc, acquises par refroidissement dans un champ magnétique. Une partie de l'anisotropie de l'alnico V en provient peut-être également.

Enfin, les valeurs exceptionnelles de la magnétostriction du ferrite de cobalt, qui dépassent 500.10^{-6}, laissent prévoir que, dans ce composé, la valeur de L correspondant aux liaisons Fe — Co est particulièrement grande, de l'ordre de 2.10^{10} ergs, et conduit d'après la formule (3) à des constantes d'anisotropie uniaxiales dépassant largement 10^7 ergs/cm^3. Il est donc possible que l'anisotropie présentée par ce composé, après traitement thermique dans un champ magnétique, provienne d'une surstructure d'orientation, relative à des liaisons Fe — Co. Malheureusement, la théorie est beaucoup plus difficile à développer que dans les métaux à cause de la complication du réseau et de la présence des atomes d'oxygène qui donnent aux liaisons Fe — Co un caractère dissymétrique par rapport à la ligne des centres, si bien qu'il ne paraît pas légitime

---

(²) *Rev. Modern Phys.*, 25, 1953, p. 49.
(³) *Rev. Modern Phys.*, 25, 1953, p. 55.

d'utiliser la relation (1) pour représenter l'énergie de liaison : il n'est donc pas possible de prédire les valeurs de s_4 et de s_{22} qu'il convient d'adopter dans l'expression de Q.

M. **Henri Humbert** expose sommairement les buts et les résultats de la **Conférence Internationale pour la protection de la Faune et de la Flore en Afrique**, réunie à Bukavu (Kivu, Congo belge), du 26 au 31 octobre 1953, et à laquelle il a participé comme Membre de la délégation française.

M. **Gustavo Colonnetti** adresse en hommage à l'Académie son Ouvrage intitulé : *Scienza delle costruzioni*. Volume primo : *Teoria generale dell'equilibrio*.

M. **Selman A. Waksman** adresse en hommage à l'Académie les quatre fascicules suivants : 1° *Streptomycin : Background, Isolation, Properties, and Utilization*; 2° *The biology of the actinomycetes and their economic importance*; 3° *Streptomycin therapy in nontuberculous diseases*, en collaboration avec Mme Herminie B. Kitchen; 4° *Antibiotics of Actinomycetes with special reference to their role in the physiology of the organisms producing them*, en collaboration avec MM. Pierre F. Villemin et Hubert A. Lechevalier.

L'Ouvrage suivant est présenté par M. **Henri Humbert** : *Les Pteridophytes de l'Afrique intertropicale française*, par Mme Tardieu-Blot.

CORRESPONDANCE.

L'**Institut Franklin**, de Philadelphie, annonce la célébration, en janvier 1956, du deux-cent-cinquantième anniversaire de la naissance de **Benjamin Franklin**. Il demande à l'Académie d'accorder son patronage à cette Cérémonie et de s'y faire représenter. Le vœu est exprimé qu'un texte commémoratif lui soit adressé, qui serait publié dans un numéro spécial du *Journal of the Franklin Institute*.

Mme Veuve **Gabriel Florence**, adresse des remercîments pour la distinction accordée à son mari, Mme **Louis Desclaux**, fait de même pour la distinction accordée à son fils, **Pierre Desclaux**.

Mmes **Lucienne Corre-Hurst**, **Marie-Louise Dubreil-Jacotin**, **Irène Joliot-Curie**, **Colette Vendrely**, Mlles **Aliette Bonnet**, **Denise Haag**, **Yvonne Quintin**, **Marguerite Tissier**, MM. **Florin Abelès**, **Marcel Autret**, **Jacques Benoit**, **Paul Boudy**, **Christian Bourcier de Carbon**, **Paul Chovin**, **Yves Coïc**,

Jean Crussard, Raymond Daudel, Jacques Daumas, Raymond Delaby, Israël Epelboin, Bernard d'Espagnat, Henri Guérin, André Haget, Pierre-Armand Jacquet, Maurice-Marie Janot, René Lagrange, André Lallemand, André Léauté, André Lebègue, Jean Lecomte, Paul Lévy, Maurice Marois, Jean Martin, Pierre Masson, Fernand Moreau, Eugène Morice, Pierre Nicolle, Maurice Parodi, Charles-Pierre Péguy, Marcel Perrot, Erio Prandi, Étienne Rabaud, François Raymond, Rémy Richou, Charles Sauvage, Jacques Sigal, André Sourdillon, Pierre Süe, Jean N. Taptas, Pierre Tronchet, Roger Vendrely, Marc Zamansky adressent des remercîments pour les distinctions accordées à leurs travaux.

MM. **Antoine Giroud**, le Général Commandant l'**École polytechnique**, le Président de la **Société d'encouragement pour l'industrie nationale** adressent des remercîments pour les subventions qui leur ont été accordées pour leurs recherches ou leurs Bibliothèques.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° *La vie et l'œuvre d'un grand chimiste, pionnier de la doctrine atomique : Augustin Laurent* (1807-1853), par Robert Stumper, in *Archives* de l'Institut Grand-Ducal de Luxembourg. Section des sciences naturelles, physiques et mathématiques.

2° *Endogeneous endocrinotherapy including the causal cure of cancer compendium* by Jules Samuels. Third edition.

3° *Les médecins et l'électricité au* XVIIIe *siècle*, par Jean Torlais, in *Histoire de la médecine*.

4° The Institution of Metallurgists, London. *Platinum metals exhibition.*

5° *Actas de la Clinica Yodice* (Buenos-Aires), n° 1.

6° S. Vodopivec, S. Sivec, G. Tomazic. *O Santoninu iz jadranskega morskega pelina* (Artemisia cærulescens *L.*).

7° *Astarte*. Short Papers published by the Zoological Department. Tromsø Museum. N°s 1 à 6.

8° *Acta borealia* (Tromsø). A. Scientia. N°s 1 à 4.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Problèmes aux limites et conditions à l'infini.* Note (*) de M. **Jacques-Louis Lions**, présentée par M. Jacques Hadamard.

Suite des Notes [1]; on donne de larges conditions de croissance à l'infini assurant l'existence et l'unicité de solutions de problèmes aux limites.

(*) Séance du 9 décembre 1953.

[1] J. L. Lions, *Comptes rendus*, 236, 1953, (I) p. 2373 et (II) 2470; 237, (III) 1953, p. 12. On garde les notations de ces Notes.

1. *Problèmes aux limites elliptiques.* — On donne un ouvert Ω *non borné* quelconque de R^n, et sur Ω les opérateurs différentiels suivants :

$$D^k = -\sum_{i,j=1}^{n} \frac{\partial}{\partial x_i}\left(g_{ij}^k \frac{\partial}{\partial x_j}\right) \qquad [k=1,\ 2,\ g_{ij}^k = g_{ji}^k \in L^\infty(\Omega)],$$

à valeurs réelles, continuement différentiables dans Ω [2]; on suppose que $\sum_{i,j=1}^{n} g_{ij}^1(x)\xi_i\xi_j \geq \alpha|\xi|^2$, $\alpha > 0$, $x \in \Omega$. On pose $g_{jl} = g_{jl}^1 + i g_{jl}^2$. On donne aussi $M^k \in L^\infty(\Omega)$, $k = 1, 2$, avec M^k à valeurs réelles, et $M^1(x) \geq \mu > 0$. On désigne par V l'un des espaces suivants : 1° $V = \mathcal{E}_{L^2}^1(\Omega)$; 2° $V = \mathcal{D}_{L^2}^1(\Omega)$; 3° si l'on suppose qu'un morceau Γ_1 de la frontière de Ω est « régulier » [3], on peut prolonger les fonctions de $\mathcal{E}_{L^2}^1(\Omega)$ sur Γ_1 [les fonctions prolongées sont notamment dans $L^2(\Gamma_1)$, espace des fonctions de carré sommable sur Γ_1 pour la mesure superficielle]. On prend alors pour V l'espace des fonctions de $\mathcal{E}_{L^2}^1(\Omega)$ nulles sur Γ_1 [4]. Si f est une fonction continue sur Ω, on désigne par f_a (resp. f_ξ) la fonction $x \to \exp(-ax)f(x)$ [resp. $\exp(-\xi x)f(x)$], $a \in R^1$ (resp. $\xi \in \Xi^n$). On désigne par $L^2(a)$ [resp. $V(a)$] l'espace des fonctions u sur Ω telles que $u_a \in L^2$ (resp. $\in V$), et par $N(a)$ celui des fonctions $u \in V(a)$ telles que

$$(D^1 u)_a + i(D^2 u)_a \in L^2$$

et

$$\left(-\exp(a|x|)\sum_{i,j=1}^{n}\frac{\partial}{\partial x_i}\left(g_{ij}\exp(-2a|x|)\frac{\partial}{\partial x_j}u\right),\ v_a\right)_{L^2} = \sum_{i,j=1}^{n}\int_\Omega g_{ij}\left(\frac{\partial}{\partial x_j}u\right)_a \overline{\left(\frac{\partial}{\partial x_i}v\right)_a}\,dx$$

pour tout $v \in V(a)$. De même pour $L^2(\xi)$, $V(\xi)$, $N(\xi)$, en remplaçant a par ξ, $a|x|$ par ξx [5]. On démontre le

Théorème 1. — *L'opérateur* $(D^1 + iD^2 + M^1 + iM^2)$ *est un isomorphisme de* $N(a)$ *sur* $L^2(a)$ *pour* $|a|$ *assez petit* [6]; *l'inverse* $G(a)$ *ne dépend pas de a :* $G(a)\varphi = G(0).\varphi$ *pour tout* $\varphi \in \mathcal{D}_\Omega$. *Résultat analogue en remplaçant a par* ξ [7].

Les problèmes aux limites correspondants sont les suivants : on désigne par $\mathcal{K}(a)$ l'espace des fonctions u localement $\mathcal{E}_{L^2}^1$ dans Ω telles que $(D^1 + iD^2 + M^1 + iM^2)u$ soit dans $L^2(a)$; trouver U dans $\mathcal{K}(a)$, solution de

(2) On peut prendre des conditions plus générales.

(3) *Voir* par exemple Soboleff, *Mat. Sbornik*, 4, (46), 1938, p. 472 et suivantes.

(4) Il y a plus général; on peut notamment étudier des problèmes de transmission (Ω non connexe) et introduire des opérateurs frontières.

(5) $N(0) = N(V, D)$, avec les notations de Lions (I).

(6) On peut préciser.

(7) Résultat analogue pour Dirichlet avec l'ordre $2m$ (*voir* ci-après et Leray, *Séminaire Bourbaki*, mai 1951).

$(D^1 + iD^2 + M^1 + iM^2)U = f$, f donné dans $L^2(a)$ avec *les conditions aux limites* : $h - U \in N(a)$, h donné dans $\mathcal{K}(a)$ (8).

2. *Problèmes aux limites de type mixte.* — Considérons l'opérateur R défini pour $u \in \mathcal{E}^1_{L^2}$ par

$$Ru = r_0 u + \sum_{i=1}^{n} r_i \frac{\partial}{\partial x_i} u, \qquad r_0,\ r_i \in L^\infty(\Omega).$$

On a le

THÉORÈME 2. — *L'opération* $u \to (D^1 + iD^2 + R)u + (\partial/\partial t)M^1 u = T$ *est un isomorphisme de* $\mathcal{D}'_+(t, N(a))$ *sur* $\mathcal{D}'_+(t, L^2(a))$, *a fixé quelconque. On a* $u = \mathcal{G}(a) \star T$, $\mathcal{G}(a) \in \mathcal{D}'_+(t, \mathcal{L}(L^2(a), N(a)))$, *nulle pour* $t < 0$ (9). *De plus* $\mathcal{G}(a)$ *est indépendante de a* : $\mathcal{G}(a) \star T = \mathcal{G}(0) \star T$ *pour tout* $T \in \mathcal{D}'_+(t, \mathcal{D}_\Omega)$ (10). *Résultat analogue en remplaçant a par* ξ (11).

La distribution $\mathcal{G}(a)$ peut toujours être calculée par transformation de Laplace en t. Si $M^1 = 1$, le théorème de Hille Yosida (12) donne :

THÉORÈME 3. — *La distribution* $\mathcal{G}(a)$ *est égale à une représentation continue de* $t \geq 0$ *dans* $\mathcal{L}(L^2(a), L^2(a))$ *simple fort.*

Conditions aux limites de Dirichlet. — On considère maintenant des opérateurs d'ordre $2m$, $m \geq 1$:

$$D^k = (-1)^m \sum_{|p|,|q|=m} D^p(g^k_{pq} D^q), \qquad \text{avec} \quad g^k_{pq} = g^k_{qp} \in \mathcal{E}^m(\Omega) \cap L^\infty(\Omega),$$

à valeurs réelles, et l'on suppose que pour tout $u \in \mathcal{D}^m_{L^2}(\Omega)$ (13) :

$$\sum_{|p|,|q|=m} \int_\Omega g^1_{pq} D^q u \overline{D^p u}\, dx \geq \alpha \sum_{|p|=m} \| D^p u \|^2_{L^2(\Omega)}, \quad \alpha > 0.$$

On considère l'opérateur $S = \sum_{|q| \leq 2m-1} s_q D^q$, s_q fonctions bornées ainsi que leurs dérivées d'ordre $\leq 2m-1$. On désigne par $\mathcal{D}^m_{L^2}(\xi)$ [resp $\mathcal{D}'^m_{L^2}(\xi)$] l'espace des distributions T telles que T_ξ soit dans $\mathcal{D}^m_{L^2}$ (resp $\mathcal{D}'^m_{L^2}$). On a le

THÉORÈME 4. — *L'opérateur* $(D^1 + iD^2 + S + \partial/\partial t M^1)$ *est un isomorphisme de* $\mathcal{D}'_+(t, \mathcal{D}^m_{L^2}(\xi))$ *sur* $\mathcal{D}'_+(t, \mathcal{D}'^m_{L^2}(\xi))$, ξ *quelconque dans* Ξ^n.

---

(8) On peut prendre pour $\mathcal{K}(a)$ des fonctions localement $\mathcal{E}^1_{L^2}$ au lieu de $\mathcal{E}^1_{L^2}$. Généralisation analogue pour les problèmes aux limites des notes (1).

(9) Ce résultat est valable avec V quelconque.

(10) Valable seulement pour certains V et notamment ceux choisis ci-dessus.

(11) Tout ceci est valable en remplaçant $\partial/\partial t$ par un opérateur de dérivation d'ordre β, $0 < \beta < 1$; si D^2 et R sont nuls, on peut prendre $1 < \beta \leq 2$.

(12) *Voir* les travaux de Hille, Yosida, Feller, Phillips.

(13) Pour les espaces $\mathcal{D}^m_{L^2}$ et $\mathcal{D}'^m_{L^2}$, *voir* SCHWARTZ, *Exposé sur les travaux de Gårding*, *Séminaire Bourbaki*, mai 1952.

Ici encore l'inverse ne dépend pas de ξ. Si $M^1 = 1$, il y a semi-groupe.

Remarque. — Tous les résultats précédents se généralisent à des systèmes de K équations.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Équations aux dérivées partielles à coefficients constants. 1. Solution élémentaire.* Note de M. **Bernard Malgrange**, transmise par M. Jean Leray.

On démontre, en particulier, l'existence d'une solution élémentaire pour toutes les équations aux dérivées partielles linéaires à coefficients constants.

Notations. — Les notations et les topologies des espaces fonctionnels utilisés sont celles de M. L. Schwartz (1). En particulier, on désigne par $\mathcal{S}$ l'espace des fonctions sur R^m indéfiniment dérivables à décroissance rapide, par $\mathcal{S}'$ son dual, l'espace des distributions tempérées. La transformation de Fourier applique isomorphiquement $\mathcal{S}$ sur $\mathcal{S}$ et $\mathcal{S}'$ sur $\mathcal{S}'$.

1. *Espace* $\mathcal{S}(a, b)$. — a et b étant deux nombres réels, $a < b$, on désigne par $\mathcal{S}(a, b)$ l'espace vectoriel formé des fonctions φ telles que $e^{cx_1}\varphi \in \mathcal{S}$ pour tout c, $a < c < b$. On munit $\mathcal{S}(a, b)$ de la topologie la moins fine pour laquelle les applications $\varphi \to e^{cx_1}\varphi$ sont continues de $\mathcal{S}(a, b)$ dans $\mathcal{S}$. Pour que $\varphi \to 0$ dans $\mathcal{S}(a, b)$, il faut et il suffit que pour tout c, $a < c < b$, $e^{cx_1}\varphi \to 0$ dans $\mathcal{S}$.

Toute forme linéaire continue sur $\mathcal{S}(a, b)$ est une distribution. Elle peut s'écrire $e^{cx_1}U + e^{dx_1}V$, avec $U \in \mathcal{S}'$, $V \in \mathcal{S}'$. $a < c < d < b$, et réciproquement. Soit $\varphi \in \mathcal{S}(a, b)$. Considérons sa transformée de Fourier, soit F :

$$F(\xi_1 + i\eta_1, \xi_2, \ldots, \zeta_m) = \int e^{-2\pi i[(\xi_1 + i\eta_1)x_1 + \xi_2 x_2 + \ldots + \xi_m x_m]}\varphi(x_1, \ldots, x_m)\, dx_1 \ldots dx_m$$

(ξ_i et η_1 réels). Pour η_1 fixé, $(a/2\pi) < \eta_1 < (b/2\pi)$, $F \in \mathcal{S}_{\xi_1, \ldots, \xi_m}$. Si $\xi_2, \ldots, \xi_m$ sont fixés, F est une fonction holomorphe de $\zeta_1 = \xi_1 + i\eta_1$ dans la bande $(a/2\pi) < \eta_1 < (\beta/2\pi)$. Si $(a/2\pi) < \eta' < \eta_1 < \eta'' < (b/2\pi)$, on a

$$(I) \qquad \operatorname*{Max}_{\xi_1} |F(\xi_1 + i\eta_1, \xi_2, \ldots, \xi_n)| \leq \max_{\substack{\xi_1 \\ \eta = \eta', \eta''}} |F(\xi_1 + i\eta, \xi_2, \ldots, \xi_n)|.$$

2. *Une inégalité* (2). — Soit $G(\zeta)$ une fonction holomorphe dans le disque $|\zeta| < R$. Supposons que $G(0) \neq 0$ et $G(\zeta) \neq 0$ si $|\zeta| = r$ [condition (a)], $r < R$. Soient $\alpha_1, \ldots \alpha_p$ les zéros de G dans le disque $|\zeta| < r$,

$$\frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi} \log|G(re^{i\varphi})|\, d\varphi = \log\left|\frac{G(0)r^p}{\alpha_1 \ldots \alpha_p}\right|$$

(1) *Théorie des distributions*, t. 1 et 2 (Hermann).

(2) Les notations des paragraphes 1 et 3 sont identiques. Celles du paragraphe 2 en sont indépendantes.

et par suite

$$\operatorname*{Max}_{|\zeta|\leq r} |G(\zeta)| \geq \left|\frac{G(o)r^p}{\alpha_1\ldots\alpha_p}\right|.$$

Supposons que, dans le disque $|\zeta|<R$, on ait : $G=PF$, $P=\zeta^n+a_1\zeta^{n-1}+\ldots+a_n$ et F holomorphe. On peut écrire P sous la forme

$$(\zeta-\alpha_1)\ldots(\zeta-\alpha_q)(\zeta-\beta_1)\ldots(\zeta-\beta_{n-q}), \qquad |\beta_i|>r,$$

alors

$$\left|\frac{G(o)r^p}{\alpha_1\ldots\alpha_p}\right| = \left|\frac{F(o)r^p\beta_1\ldots\beta_{n-q}}{\alpha_{q+1}\ldots\alpha_p}\right| \geq |F(o)|\,r^n$$

d'où enfin

$$\operatorname*{Max}_{|\zeta|\leq r} |G(\zeta)| \geq |F(o)|\,r^n.$$

Il est immédiat que cette inégalité est encore satisfaite si la condition (a) n'est pas vérifiée. Par suite :

Proposition 1. — P *étant un polynome de degré* n, *le coefficient de* ζ^n *étant* 1, F *et* G *deux fonctions holomorphes dans* $|\zeta-\zeta_0|<R$, *et* $G=PF$, *on a pour tout* $r<R$:

$$\operatorname*{Max}_{|\zeta-\zeta_0|\leq r} |G(\zeta)| \geq |F(\zeta_0)|\,r^n.$$

3. Soit T une distribution à support compact de la forme suivante :

$$T=\frac{1}{(-2\pi i)^n}\frac{\partial^n}{\partial x_1^n}\delta+T_1\star\frac{\partial^{n-1}}{\partial x_1^{n-1}}\delta+\ldots+T_n,$$

δ masse $+1$ à l'origine; $T_1, \ldots, T_n$ des distributions à support compact et $x_1T_1=\ldots=x_1T_n=0$.

(En faisant au besoin un changement d'axes tel que la direction $x_1=0$ ne soit pas caractéristique, on ramènera un opérateur différentiel linéaire à coefficients constants à la forme $U\to T\star U$, où $T_2, \ldots, T_n$ seront des polynomes différentiels en $\partial/\partial x_2, \ldots, \partial/\partial x_m$.)

Soit $\check{T}$ la symétrique de T par rapport à l'origine, et P la transformée de Fourier de $\check{T}$,

$$P(\zeta_1, \xi_2, \ldots, \xi_m)=\zeta_1^n+\tau_1(\xi_2, \ldots, \xi_m)\zeta_1^{n-1}+\ldots+\tau_n(\xi_2, \ldots, \xi_m).$$

Soit $\varphi\in\mathcal{S}(a, b)$ et F sa transformée de Fourier. Celle de $\check{T}\star\varphi$ est PF. Prenons c, $a<c<b$, et r de manière que $a<c-2\pi r<c+2\pi r<b$.

D'après la proposition 1 :

$$\left|F\left(\xi_1+i\frac{c}{2\pi}, \xi_2, \ldots, \xi_m\right)\right|\leq\frac{1}{r^n}\operatorname*{Max}_{\left|\xi_1+i\frac{c}{2\pi}-\zeta\right|\leq r}|P(\zeta, \xi_2, \ldots, \xi_n)F(\zeta, \xi_2, \ldots, \xi_n)|.$$

Joint à l'inégalité (1), ceci entraîne :

$$\operatorname*{Max}_{\xi_1, \ldots, \xi_m}\left|F\left(\xi_1+i\frac{c}{2\pi}, \xi_2, \ldots, \xi_m\right)\right|\leq\frac{1}{r^n}\operatorname*{Max}_{\substack{\xi_1, \ldots, \xi_m\\ \eta_1=\frac{c}{2\pi}\pm r}}|P(\zeta_1, \xi_2, \ldots, \xi_m)F(\zeta_1, \xi_2, \ldots, \xi_m)|.$$

En écrivant des inégalités analogues pour les produits de polynomes par des dérivées de φ, on démontre : si des $\check{T}\star\varphi_i$ tendent vers zéro dans $\mathcal{S}(a, b)$, les φ_i tendent vers zéro dans $\mathcal{S}(a, b)$, ce qui s'énonce :

THÉORÈME 1. — *L'application $\varphi \to \check{T}\star\varphi$ de $\mathcal{S}(a, b)$ dans $\mathcal{S}(a, b)$ est un isomorphisme (topologique).*

Soit S une forme linéaire continue sur $\mathcal{S}(a, b)$. $\check{T}\star\varphi \to S(\varphi)$ est, d'après le théorème 1, une forme linéaire continue sur le sous-espace $\check{T}\star\mathcal{S}(a, b)$ de $\mathcal{S}(a, b)$. D'après le théorème de Hahn-Banach, elle se prolonge en une forme linéaire continue V sur $\mathcal{S}(a, b)$; alors $T\star V = S$, c'est-à-dire :

COROLLAIRE. — *Si* S *est une forme linéaire continue sur $\mathcal{S}(a, b)$, il existe au moins une forme linéaire continue* V *sur $\mathcal{S}(a, b)$ telle que* $T\star V = S$.

Remarque. — Si $S = \delta$, V est une *solution élémentaire*. On peut prendre V somme de dérivées d'ordre $\leqq k$ de fonctions continues, k étant un nombre qui ne dépend que de m.

Le problème suivant serait important à résoudre :

PROBLÈME. — *Le théorème 1 est-il encore valable si l'on remplace $\mathcal{S}(a, b)$ par $\mathcal{S}$ (au moins dans le cas des opérateurs différentiels) ?*

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Complément à un théorème de G. Pólya.*
Note de M. **Maurice Blambert**, présentée par M. Paul Montel.

Cette Note a pour objet une contribution à la recherche des points singuliers des fonctions définies par une relation fonctionnelle de la forme $\psi(s) = \Sigma \gamma_r \varphi^{(r)}(s)$, où les coefficients γ_r et la fonction $\varphi(s)$ sont donnés. Que dire des singularités de $\psi(s)$, connaissant celles de $\varphi(s)$?

$\theta(z) = \Sigma(-1)^r \gamma_r z^r$ étant la génératrice de cet opérateur, G. Pólya (1) énonce : *Si la génératrice ($\not\equiv 0$) est entière de type exponentiel et à diagramme indicateur se réduisant au point origine dans le plan de la variable z, alors :* 1° *tout point régulier pour $\varphi(s)$ est régulier pour $\psi(s)$;* 2° *tout point singulier « accessible » pour $\varphi(s)$ est aussi singulier pour $\psi(s)$.* Les notions de fonction de type exponentiel et de diagramme indicateur d'une fonction sont suffisamment connues pour ne pas avoir à être rappelées. Me limitant à la classe des fonctions $\varphi(s)$ définies par des séries de Dirichlet générales dont la suite des exposants réels est mesurable à densité positive finie, et à la classe des génératrices de genre zéro, je me propose, dans des conditions convenables : 1° de retrouver le théorème de G. Pólya pour les points singuliers « accessibles » de $\varphi(s)$ situés sur l'axe d'holomorphie, $\mathcal{R}s = \sigma = \sigma_{\mathcal{H}}^{\varphi}$, de cette fonction; 2° d'étendre la propriété à tous les points singuliers de $\varphi(s)$ situés sur l'axe d'holomorphie $\sigma = \sigma_{\mathcal{H}}^{\varphi}$. La méthode consiste, dans son principe, en l'utilisation d'un théorème fonda-

(1) *Ann. Math.*, 1933.

mental de V. Bernstein (²). Je rappelle quelques définitions indispensables à la précision des énoncés :

Soient $\varphi(s) = \Sigma a_n e^{-s\lambda_n}$, $\lambda_n \uparrow \infty$, $\sigma_{\mathcal{C}}^{\varphi} < \infty$. Soient $-\infty < \sigma_1 < \infty$ et $\Delta_{\varphi}^{\sigma_1}$ le plus grand domaine (ensemble « connexe » de points tous intérieurs) situé dans le demi-plan $\sigma > \sigma_1 (\sigma_1 < \sigma_{\mathcal{H}}^{f})$ et ayant les caractères suivants : 1° $\varphi(s)$ est holomorphe dans $\Delta_{\varphi}^{\sigma_1}$; 2° $\varphi(s) = \Sigma a_n e^{-s\lambda_n}$ pour $s \in \Delta_{\varphi}^{\sigma_1}$, avec $\mathcal{R}s = \sigma > \sigma_{A}^{\varphi}$. L'ensemble formé de tous les points du demi-plan $\sigma \geqq \sigma_1$ qui n'appartiennent pas à $\Delta_{\varphi}^{\sigma_1}$ est représenté par $S_{\varphi}^{\sigma_1}$ et appelé « l'ensemble singulier de $\varphi(s)$ par rapport au demi-plan $\sigma > \sigma_1$ » (³). L'ensemble $S_{\varphi}^{\sigma_1}$ est fermé; les points de la droite $\sigma = \sigma_1$ appartiennent à $S_{\varphi}^{\sigma_1}$. Un point de $S_{\varphi}^{\sigma_1}$ ne peut être atteint par le prolongement de $\varphi(s)$ le long d'un arc de Jordan sans point commun avec l'axe $\sigma = \sigma_1$.

Le point $\alpha \in S_{\varphi}^{\sigma_1}$ est dit singulier « accessible » pour $\varphi(s)$ s'il existe un cercle ouvert, de centre α et de rayon $\rho > 0$ tel que l'on puisse choisir, dans ce cercle, un diamètre (partageant ce cercle en deux demi-cercles « ouverts ») partagé par le point α en deux rayons « ouverts », de sorte que la fonction $\varphi(s)$ soit régulière dans (au moins) un des deux demi-cercles et sur (au moins) un des deux rayons. Je dis qu'un point $\alpha \in S_{\varphi}^{\sigma_1}$, avec $\mathcal{R}\alpha = \sigma_{\mathcal{H}}^{\varphi}$, est « semi-isolé sur l'axe d'holomorphie » de $\varphi(s)$, s'il est point frontière d'un intervalle de longueur non nulle, situé sur cet axe, et régulier pour $\varphi(s)$. Il est évident que si $\alpha \in S_{\varphi}^{\sigma_1}$, $\mathcal{R}\alpha = {}_{\mathcal{H}}^{\varphi}$, est « accessible » il est aussi « semi-isolé... » pour $\varphi(s)$, et réciproquement. Je dis que, pour une fonction $\varphi(s)$, l'ensemble des domaines complémentaires à ses ensembles singuliers $S_{\varphi}^{\sigma_1}$ par rapport aux demi-plans $\sigma > \sigma_1$ lorsque σ_1 varie $(-\infty < \sigma_1 < \infty)$, est « l'ensemble domanial $\mathcal{M}$ » de la fonction $\varphi(s)$.

Si pour une fonction $\varphi(s)$, on peut trouver une suite $s_n = \sigma_n + i\tau_n$, $\sigma_n \downarrow -\infty$, $n \to \infty$, de sorte que $s_n \in \bigcap_{\overline{P}_{\varphi,\sigma_{n+1}}} S_{\varphi}^{\sigma_{n+1}}$, $n = 1, 2, 3, \ldots$, [la suite $\{s_n\}$ dépendant de la fonction $\varphi(s)$, et $\overline{P}_{\varphi,\sigma_{n+1}}$ représentant le demi-plan $\sigma \geqq \sigma_{n+1}$], cette fonction sera dite appartenir à la classe des fonctions à « ensemble domanial $\mathcal{M}$ non borné à gauche ». Je dis que le point $\alpha \in S_{\varphi}^{\sigma_1}$, avec $\mathcal{R}\alpha = \sigma_{\mathcal{H}}^{\varphi}$, est singulier du type « coupure » pour la fonction $\varphi(s)$, s'il existe un cercle $c(\alpha, \rho)$, $\rho > 0$, tel que pour tout $s \in c(\alpha, \rho)$, avec $\mathcal{R}s > \sigma_{\mathcal{H}}^{\varphi}$, la fonction $\varphi(s)$ admet la représentation $\varphi(s) = \mathcal{R}(s) + \mathcal{L}(s)$, où $\mathcal{R}(s)$ est une fonction holomorphe dans le domaine union du demi-plan $\mathcal{R}s > \sigma_{\mathcal{H}}^{\varphi}$ et du cercle, et où $\mathcal{L}(s)$ holomorphe dans $\mathcal{R}s < \sigma_{\mathcal{H}}^{\varphi}$ admet l'axe $\sigma = \sigma_{\mathcal{H}}^{\varphi}$ pour frontière naturelle. Enfin, si $\mathcal{L}(s)$ est, dans son demi-plan d'existence, égale à la somme d'une série de Dirichlet dont la suite des exposants réels est mesurable et à densité nulle (ou définie par son prolongement analytique si $\sigma_{\mathcal{H}}^{\mathcal{L}} < \sigma_{\mathcal{C}}^{\mathcal{L}}$), je dis que α est singulier du type

(²) *Rend. R. Ist. Lomb. Sc. Lett.*, **63**, 1930, p. 321.

(³) S. Mandelbrojt, *Dirichlet series. The Rice Institute Pamphlet*, **31**, 1944, p. 233.

« coupure » de classe o. Avec cette terminologie, (on sait l'importance de la précision du langage dans toute question relative aux singularités), j'énonce en conservant aux fonctions la représentation dirichletienne :

Théorème I. — *Dans les hypothèses : 1° la suite des exposants de la série* $\varphi(s) = \Sigma a_n e^{-s\lambda_n}$, $\sigma_{\mathcal{C}}^{\varphi} < \infty$, *est mesurable à densité finie* $D > 0$; $\varphi(s)$ *n'admet pas son axe d'holomorphie pour frontière naturelle,* 2° $\theta(z)$ *désigne une fonction entière de genre* o *dont tous les zéros (sauf un nombre fini au plus) sont réels négatifs, alors le point* $\alpha \in S_{\varphi}^{\sigma_1}$, *avec* $\mathcal{R}\alpha = \sigma_{\mathcal{H}}^{\varphi}$, *est singulier pour la fonction* $\psi(s) = \Sigma a_n \theta(\lambda_n) e^{-s\lambda_n}$.

Théorème II. — *Dans l'hypothèse* (1) *du théorème* I *et si :* 1° $\varphi(s)$ *est à « ensemble domanial* $\mathcal{M}$ *non borné à gauche »,* 2° $\theta(z)$ *est de genre* o *dont tous les zéros (sauf un nombre fini au plus) sont réels positifs, alors si* $\alpha \in S_{\varphi}^{\sigma_1}$ *est « semi-isolé sur l'axe d'holomorphie » de* $\varphi(s)$, *il est aussi singulier pour* $\psi(s) = \Sigma a_n \theta(\lambda_n) e^{-s\lambda_n}$.

Enfin j'énonce, sous forme « dubitative » :

Théorème III. — *Dans les hypothèses* (1) *et* (2) *du théorème* II, *s'il est possible que* $\alpha \in S_{\varphi}^{\sigma_1}$, *avec* $\mathcal{R}\alpha = \sigma_{\mathcal{H}}^{\varphi}$, *soit régulier pour* $\psi(s)$, *alors ce point* α *est nécessairement singulier du type « coupure » de classe* o *pour* $\varphi(s)$.

Je démontre ces théorèmes dans le cas où l'ordre de multiplicité des zéros de $\theta(z)$ est borné. Ces propriétés, et d'autres, sont intéressantes en elles-mêmes et par leur rapport étroit avec diverses théories notamment celle de la composition des singularités des séries de Dirichlet générales, et celle des équations différentielles linéaires, à coefficients constants, d'ordre infini.

THÉORIE DES FONCTIONS. — *La régularité des fonctions univalentes.*

Note de M. **Walter K. Hayman**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

Nous considérons une fonction $f(z) = \sum_0^\infty a_n z^n$ holomorphe et univalente dans le cercle $|z| < 1$. Posons

$$M(r, f) = \sup_{0 \leq \theta \leq 2\pi} |f(re^{i\theta})|, \qquad I(r, f) = \frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi} |f(re^{i\theta})|\, d\theta.$$

On a le théorème suivant :

Théorème 1. — *Les limites*

$$\alpha = \lim_{r \to 1} (1-r)^2 M(r, f), \qquad \beta = \lim_{r \to 1} (1-r) I(r, f), \qquad \gamma = \lim_{n \to \infty} \frac{|a_n|}{n},$$

existent et $\alpha = 2\beta = \gamma$.

Nous supposons $a_0 = 0$, $a_1 = 1$. Or nous avons démontré ailleurs (1) que,

(1) *Journal d'analyse Math.*, 1, 1951, p. 177.

sauf quand $f(z) \equiv z/(1 - z e^{-i\theta})^2$, $(1-r)^2/r[|f(re^{i\theta})|]$ est strictement décroissant avec r croissant. Donc $(1-r^2)/r[\mathrm{M}(r, f)]$ est décroissant aussi et tend vers la limite α. De plus $0 \leqq \alpha < 1$, à moins que $f(z) \equiv z/(1 - z e^{-i\theta})^2$.

Nous supposons d'abord $\alpha > 0$, et prenons θ, λ tels que $f(re^{i\theta}) = \mathrm{M}(r, f) e^{i\lambda}$. Il s'ensuit de notre argument antérieur, qu'étant donnée la constante ε positive, on a pour $r > r_0(\varepsilon)$,

$$f(\rho e^{i\theta}) = \frac{\alpha e^{i\lambda}[1 + \varepsilon(\rho)]}{(1-\rho)^2} \qquad \text{tandis que} \quad 1 - r \leqq 1 - \rho \leqq \frac{1-r}{\varepsilon}.$$

avec $|\varepsilon(\rho)| < \varepsilon$. En se servant du principe de la mesure harmonique on déduit pour $r > r_1 > r_0$.

$$(1) \qquad f(z) = \frac{\alpha e^{i\lambda}}{(1 - z e^{-i\theta})^2}[1 + \varepsilon(z)],$$

où $|\varepsilon(z)| < \varepsilon$, lorsque $(1-r) \leqq (1 - |z|) \leqq (1-r)/\varepsilon$, $|\theta - \arg z| < (1-r)/\varepsilon$.

Il s'ensuit d'une identité de Spencer ([2]) que

$$(2) \qquad r\frac{d}{dr}\mathrm{I}(r, f) = \int_0^\infty p(r, \mathrm{R})\, d\mathrm{R},$$

où $2\pi p(r, \mathrm{R})$ est la mesure des valeurs θ, $0 \leqq \theta \leqq 2\pi$, pour lesquelles l'équation $f(z) = \mathrm{R} e^{i\theta}$ a une solution dans $|z| < r$. En employant l'équation (1) on déduit que $(1-r)^2 (d/dr)\mathrm{I}(r) \to \alpha/2$, partant que

$$(3) \qquad (1-r)\mathrm{I}(r, f) \to \frac{\alpha}{2}, \qquad \text{tandis que} \quad r \to 1.$$

Prenons maintenant $r = 1 - 1/n$.

$$a_n = \frac{1}{2\pi r^n}\int_0^{2\pi} f(re^{i\Phi}) e^{-in\Phi}\, d\Phi.$$

Les équations (1) et (3) conduisent au résultat $\gamma = \alpha$. Nous avons supposé $\alpha > 0$. Si $\alpha = 1$, nous déduisons de (2) que $\beta = 0$, aussi, partant $\gamma = 0$.

Dès lors on déduit le

THÉORÈME 2. — *Si* $f(z) = z + \sum_{n=2}^{\infty} a_n z^n$ *est holomorphe et univalente dans le cercle* $|z| < 1$, *alors* $\overline{\lim}_{n \to \infty}(|a_n|/n) < 1$, *sauf quand* $f(z) = z/(1 - e^{i\theta} z)^2$.

Signalons enfin que l'analogue du théorème 1 pour les fonctions p-valentes en moyenne reste vraie, si $p > 1/2$. De plus dans le théorème 2, $f(z)$ n'a besoin que d'être univalente en moyenne.

([2]) *Amer. J. Math.*, 65, 1943, p. 154.

GÉOMÉTRIE. — *Connexions définies sur une variété presque hermitique.* Note de M. **Gilles Legrand**, présentée par M. Joseph Pérès.

Définition et étude, à partir de la connexion riemannienne, des deux connexions affines introduites par Chern-Libermann et Lichnerowicz.

1. Soit V_{2n} une variété riemannienne de classe C^2, admettant une forme quadratique F de rang $2n$ échangeable avec la métrique. Une telle variété est dite *presque hermitique*. Il existe des formes locales de différentielles réelles à coefficients complexes θ^α, $\theta^{\alpha^*}=\overline{\theta^\alpha}$ (α et tout indice grec $=1,\ldots,n$; $\alpha^*=\alpha+n$) telles que

$$ds^2=2\sum_\alpha \theta^\alpha\theta^{\alpha^*},\qquad F=i\sum_\alpha \theta^\alpha\wedge\theta^{\alpha^*}. \tag{1}$$

Les repères correspondants sont dits *adaptés* à la structure presque hermitique. Plus généralement nous appellerons repères *admissibles* les repères par rapport auxquels on a simultanément

$$ds^2=2g_{\alpha\beta^*}\psi^\alpha\psi^{\beta^*},\qquad F=ig_{\alpha\beta^*}\psi^\alpha\wedge\psi^{\beta^*}, \tag{2}$$

où les ψ^α sont des formes locales de différentielles réelles à coefficients complexes $(\psi^{\alpha^*}=\overline{\psi^\alpha})$.

Nous désignerons par $\gamma_j{}^i{}_k$ (i, j, k et tout indice latin $=1,\ldots,2n$) les composantes (relativement à un repère quelconque) de la connexion riemannienne associée au ds^2. Par rapport à un repère admissible, on a

$$\nabla_\alpha F_{\beta\gamma^*}=i\nabla_\alpha g_{\beta\gamma^*}=0, \tag{3}$$

$$\nabla_\alpha F_{\beta\gamma}=i\gamma_\beta{}^{\rho^*}{}_\alpha g_{\gamma\rho^*}-i\gamma_\gamma{}^{\rho^*}{}_\alpha g_{\beta\rho^*}=2i\gamma_\beta{}^{\rho^*}{}_\alpha g_{\gamma\rho^*}=-2i\gamma_\gamma{}^{\rho^*}{}_\alpha g_{\beta\rho^*}, \tag{4}$$

$$\nabla_\alpha F_{\beta^*\gamma^*}=-i\gamma_{\beta^*}{}^\rho{}_\alpha g_{\rho\gamma^*}+i\gamma_{\gamma^*}{}^\rho{}_\alpha g_{\rho\beta^*}=-2i\gamma_{\beta^*}{}^\rho{}_\alpha g_{\rho\gamma^*}=2i\gamma_{\gamma^*}{}^\rho{}_\alpha g_{\rho\beta^*}. \tag{5}$$

Nous nous proposons d'étudier les deux connexions définies intrinsèquement sur la variété par les formules :

$$l_j{}^i{}_k=\gamma_j{}^i{}_k+\frac{1}{2}F^{il}\nabla_k F_{jl}\qquad\text{[connexion de Lichnerowicz (1)]}, \tag{6}$$

$$c_j{}^i{}_k=\gamma_j{}^i{}_k+\frac{1}{2}F^{il}(\nabla_k F_{jl}+\nabla_j F_{kl}-\nabla_l F_{jk})\quad\text{[connexion de Chern-Libermann (2)]}. \tag{7}$$

2. En connexion l (opérateur de dérivation covariante $\hat\nabla$) :

$$\hat\nabla_h g_{ij}=0,\qquad \hat\nabla_h F_{ij}=0 \tag{8}$$

---

(1) *Arch. Math.* (sous presse).

(2) *Ann. Math.*, **47**, 1946, p. 85; P. Libermann, *Thèse*. Les deux connexions se confondent avec la connexion riemannienne dans le cas kählerien.

En connexion c (opérateur de dérivation covariante $\mathring{\nabla}$) :

$$(9) \qquad \mathring{\nabla}_h F_{ij} = 0$$

et, en repères adaptés :

$$(10) \qquad \mathring{\nabla}_\alpha g_{\beta\gamma} = -2\gamma_\beta{}^{\alpha^*}{}_\gamma + 2\gamma_\alpha{}^{\gamma^*}{}_\beta \qquad \text{(et compl. conj.)}$$

les autres composantes étant nulles.

3. Les composantes des connexions en repère admissible sont données par :

$$(11) \qquad \begin{cases} l_\beta{}^\alpha{}_\gamma = \gamma_\beta{}^\alpha{}_\gamma, & c_\beta{}^\alpha{}_\gamma = \gamma_\beta{}^\alpha{}_\gamma - g^{\alpha\rho^*} g_{\gamma\nu^*} \gamma_\beta{}^{\nu^*}{}_{\rho^*}; \\ l_\beta{}^\alpha{}_{\gamma^*} = \gamma_\beta{}^\alpha{}_{\gamma^*}, & c_\beta{}^\alpha{}_{\gamma^*} = \gamma_\beta{}^\alpha{}_{\gamma^*} - \gamma_{\gamma^*}{}^\alpha{}_\beta; \\ l_{\beta^*}{}^\alpha{}_\gamma = 0, & c_{\beta^*}{}^\alpha{}_\gamma = 0; \\ l_{\beta^*}{}^\alpha{}_{\gamma^*} = 0, & c_{\beta^*}{}^\alpha{}_{\gamma^*} = -\gamma_{\gamma^*}{}^\alpha{}_{\beta^*} + g^{\alpha\rho^*} g_{\nu\gamma^*} \gamma_{\beta^*}{}^\nu{}_{\rho^*}. \end{cases}$$

4. Par rapport à un repère quelconque, les torsions des connexions sont, en désignant par ω^i les formes définissant le corepère dual ([3])

$$(12) \qquad \hat{\mathfrak{T}}^i = d\omega^i - l_j{}^i{}_k \omega^j \wedge \omega^k = \frac{1}{4} F^{il}(\nabla_j F_{kl} - \nabla_k F_{jl}) \omega^j \wedge \omega^k,$$

$$(13) \qquad \mathring{\mathfrak{T}}^i = d\omega^i - c_j{}^i{}_k \omega^j \wedge \omega^k = \frac{1}{2} F^{il} \nabla_l F_{jk} \omega^j \wedge \omega^k.$$

5. Nous dirons qu'une variété presque hermitique est *pseudo-hermitique* si le système des formes (ψ^α) définissant un repère admissible est complètement intégrable, propriété équivalente à ([4])

$$(14) \qquad \gamma_{\beta^*}{}^\alpha{}_{\gamma^*} = 0 \quad \text{ou} \quad \nabla_\alpha F_{\beta\gamma} = 0 \qquad \text{(ou compl. conj.)}.$$

Alors le tenseur métrique est à dérivée covariante nulle dans les deux connexions l et c.

6. Supposons la variété V_{2n} hermitique. Le repére naturel attaché aux coordonnées complexes (z^i) est un repère admissible. Les composantes des connexions dans ce repère sont données par

$$(15) \qquad \begin{cases} L_\beta{}^\alpha{}_\gamma = \Gamma_\beta{}^\alpha{}_\gamma, & C_\beta{}^\alpha{}_\gamma = g^{\alpha\rho^*}\{[\beta\gamma, \rho^*] - [\beta\rho^*, \gamma]\} = g^{\alpha\rho^*} \partial_\gamma g_{\beta\rho^*}; \\ \Gamma_\beta{}^\alpha{}_{\gamma^*} = \Gamma_\beta{}^\alpha{}_{\gamma^*}, & C_\beta{}^\alpha{}_{\gamma^*} = 0; \\ L_{\beta^*}{}^\alpha{}_\gamma = 0, & C_{\beta^*}{}^\alpha{}_\gamma = 0; \\ L_{\beta^*}{}^\alpha{}_{\gamma^*} = 0, & C_{\beta^*}{}^\alpha{}_{\gamma^*} = 0; \end{cases}$$

où les $\Gamma_j{}^i{}_k$ et les $[ij, k]$ sont les symboles de Christoffel.

([3]) En repère adapté, on obtient les formules données par P. Libermann dans sa thèse, avec l'expression des coefficients :

$$A_\beta{}^\alpha{}_\gamma = \gamma_\beta{}^{\gamma^*}{}_{\alpha^*}, \qquad B_\beta{}^\alpha{}_\gamma = \frac{1}{2}(\gamma_{\beta^*}{}^\alpha{}_{\gamma^*} - \gamma_{\gamma^*}{}^\alpha{}_{\beta^*}).$$

([4]) En écrivant la formule (13) en repère adapté, on obtient alors la formule établie par S. S. Chern, dans le Mémoire cité (pour le cas hermitique).

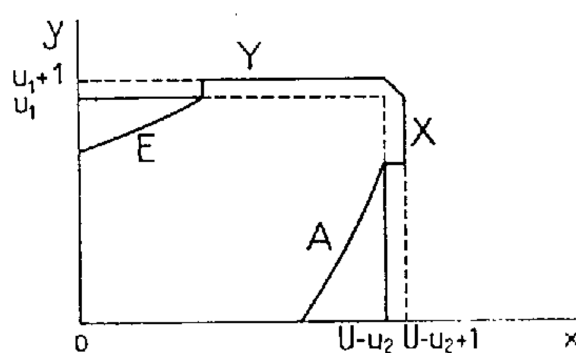
CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Épreuve économique permettant de choisir entre deux hypothèses.* Note (*) de M. **Maurice Dumas**, transmise par M. Émile Borel.

a. Voici comment il est possible d'étendre au cas d'épreuves exhaustives la théorie de Wald sur les épreuves séquentielles, et de faire bénéficier par suite ces dernières épreuves, déjà connues pour leur économie, d'un supplément d'économie. Les données sont : U, effectif du lot à propos duquel on veut choisir entre l'hypothèse H_1 (u_1 blancs et $U-u_1$ noirs) et l'hypothèse H_2 (u_2 blancs et $U-u_2$ noirs : u_2 supérieur à u_1); ainsi que α et β, inférieurs à 1/2, les risques tolérés, à savoir :

(1) Probabilité d'éliminer H_1 quand H_1 est vraie $\leqq \alpha$;

(2) Probabilité d'accepter H_2 quand H_2 est vraie $\leqq \beta$.

b. Dans un quart de plan ayant pour abscisses un nombre de noirs et pour ordonnées un nombre de blancs, une épreuve est représentée par un cheminement à angles droits à coordonnées jamais décroissantes. Dans l'hypothèse H_1 (ou H_2) ce cheminement reste à l'intérieur du rectangle limité par $x=U-u_1+1$ et par $y=u_1+1$ (ou par $x=U-u_2+1$ et par $y=u_2+1$), ces droites non comprises.



Une épreuve exhaustive effectuée en vue de choisir entre H_1 et H_2 est représentée par un cheminement dans la partie commune des deux rectangles précédents, c'est-à-dire dans le rectangle limité (*voir* figure) par $x=U-u_2$ et par $y=u_1$; si en effet l'épreuve tend à dépasser cette partie commune, on conclut *avec certitude* en faveur de H_1 (ou de H_2) si le point atteint est sur $x=U-u_2+1$ (ou sur $y=u_1+1$).

A chaque point de la partie commune, on peut faire correspondre le rapport de sa vraisemblance dans l'hypothèse H_1 à sa vraisemblance dans l'hypothèse H_2, même, par extension, si les coordonnées du point ne sont pas entières.

c. Soit à chercher $f(\alpha, \beta)$ et $g(\alpha, \beta)$ tels d'une part que la ligne A sur

(*) Séance du 30 novembre 1953.

laquelle ce rapport de vraisemblances est égal à f puisse servir de ligne d'acceptation de H_1 et tels d'autre part que la ligne E sur laquelle ce rapport est égal à g puisse servir de ligne d'élimination de H_1 ; ainsi, il devra suffire que l'une de ces lignes soit atteinte pour que H_1 soit accepté ou éliminé.

Tout cheminement partant de O et contenant les lignes A et E, est fermé dans le cas général par deux portions de droite, à savoir : une portion — soit X — de la droite $x = U - u_2 + 1$ (dont la probabilité d'atteinte est nulle dans H_2 et égale à une certaine valeur, soit ε_1, dans H_1) et une portion — soit Y — de la droite $y = u_1 + 1$ (dont la probabilité d'atteinte est nulle dans H_1 et égale à une certaine valeur, soit ε_2, dans H_2).

Désignant par TPr la probabilité totale d'atteinte d'une ligne dans une certaine hypothèse, on a les quatre relations :

(3) $$\mathrm{TPr}(A/H_1) = f\,\mathrm{TPr}(A/H_2),$$

(4) $$\mathrm{TPr}(E/H_1) = g\,\mathrm{TPr}(E/H_2),$$

(5) $$\mathrm{TPr}(A/H_1) + \mathrm{TPr}(E/H_1) = 1 - \varepsilon_1,$$

(6) $$\mathrm{TPr}(A/H_2) + \mathrm{TPr}(E/H_2) = 1 - \varepsilon_2.$$

Les relations (1) à (6) conduisent tous calculs faits à ceci :

(7) $$\mathrm{TPr}(E/H_1) = \frac{g}{f-g}[-(1-\varepsilon_1) + f(1-\varepsilon_2)] \leqq \alpha$$

(8) $$\mathrm{TPr}(A/H_2) = \frac{1}{f-g}[1 - \varepsilon_1 - g(1-\varepsilon_2)] \leqq \beta.$$

Comme ε_1 et ε_1 sont comprises entre 0 et 1, les inégalités (7) et (8) sont certainement satisfaites pour

$$\frac{fg}{f-g} \leqq \alpha \quad \text{et} \quad \frac{1}{f-g} \leqq \beta.$$

Si, pour serrer la réalité de plus près, on tient compte de ce que les fonctions f, g, ε_1 et ε_2 rendent certainement positives ou nulles les TPr de (7) et de (8), — d'où $g(1-\varepsilon_2) \leqq 1 - \varepsilon_1 \leqq f(1-\varepsilon_2)$ — on établit que les inégalités (7) et (8) sont certainement satisfaites pour $f = 1/\beta$ et $g = \alpha$.

d. Les modalités de l'épreuve proposée d'après ce qui précède sont les suivantes :

— déterminer les lignes A et E;

— joindre A à E par les portions de droites X et Y dites en *c*;

— poursuivre l'épreuve jusqu'à ce que le point figuratif atteigne A, X, Y, ou E, et conclure ainsi qu'il suit :

1° Si le point atteint A ou X, accepter H_1 : le risque d'accepter de la sorte un lot suivant l'hypothèse H_2 est au plus égal à β; le risque est même *nul* si le point atteint X;

2° Si le point atteint E ou Y, éliminer H_1 : le risque d'éliminer de la sorte un lot suivant l'hypothèse H_1 est au plus égal à α; le risque est même *nul*, si le point atteint Y.

RADIOASTRONOMIE. — *Étude expérimentale des orages radioélectriques solaires.* Note (*) de MM. **Bernard Vauquois, Pierre Coupiac** et **Marius Laffineur**, présentée par M. André Danjon.

Par l'observation d'orages radioélectriques simples, c'est-à-dire provoqués par un seul groupe bipolaire de taches, on met en évidence un effet de directivité fonction de la longueur d'onde.

Rappelons qu'on appelle orage solaire toute recrudescence importante de l'intensité radioélectrique, due au passage de taches sur le disque. Nous avons analysé les orages radioélectriques solaires en choisissant des cas simples. La coexistence de taches à des longitudes différentes ne permet qu'une étude statistique. L'actuelle période de minimum d'activité solaire nous permet d'étudier les orages dus à un seul groupe ou une seule tache.

Sans nous attacher à l'étude des intensités absolues observées en période d'orage, ni sur les relations mises en évidence entre intensité et longueur d'onde (1), (2), (3), nous considérons l'instant d'apparition de l'orage sur une fréquence donnée, déterminé lorsque l'intensité devient supérieure au niveau moyen du soleil calme et que nous appellerons le seuil de l'orage pour cette fréquence. La faible précision obtenue (seuil déterminé à quelques heures près) suffit pour se rendre compte qu'il n'y a pas simultanéité de l'apparition de l'orage pour les diverses fréquences du spectre radioélectrique. C'est précisément ce décalage du seuil dans le temps en fonction de la fréquence que nous étudions ici. Nous nous sommes assurés par le dépouillement des observations des années 1952 et 1953, que ce décalage n'est pas un effet purement instrumental dû à la variation de sensibilité des récepteurs en fonction de la longueur d'onde.

Les cas simples que nous envisageons sont particulièrement rares, car ils doivent satisfaire aux conditions suivantes :

a. Il ne doit exister qu'une seule tache ou qu'un seul groupe sur le disque solaire.

b. La tache doit être *active* c'est-à-dire provoquer un orage radioélectrique.

c. L'observation de cet orage doit avoir été faite sur un nombre suffisant de fréquences. Aussi n'avons nous que cinq exemples pour illustrer près de deux années d'observation.

(*) Séance du 9 décembre 1953.

(1) C. W. Allen, *Septième rapport de la commission pour l'étude des relations entre phénomènes solaires et terrestres*, p. 63-75.

(2) M. Laffineur, *L'onde électrique*, Mars 1953, p. 173-191.

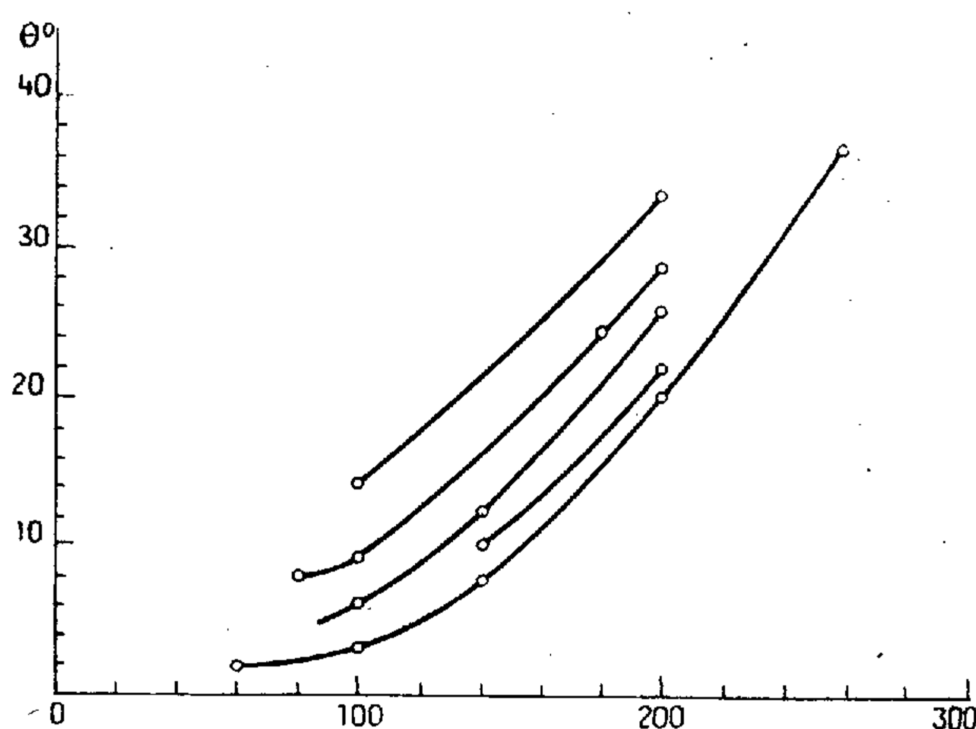
(3) M. Laffineur, *L'astronomie*. Mai 1953, p. 179-191.

I.......	Tache visible du	6 Avril 1952	au	14 Avril 1952
II.......	»	15 Mai 1952	»	23 Mai 1952
III.......	»	8 Août 1952	»	17 Août 1952
IV.......	»	22 Septembre 1952	»	29 Septembre 1952
V.......	»	22 Avril 1953	»	4 Mai 1953

Les fréquences d'observation s'étalent de 62 Mc/s à 255 Mc/s; nous avons groupé les résultats de Sydney, Cambridge, Néra et Meudon.

On constate que le maximum a lieu lorsque la tache est au voisinage du méridien central, en général, à quelques degrés à l'Ouest. Ces faits confirment et complètent les résultats de J. S. Hey (4).

L'interprétation de cette dissymétrie a été donnée en premier lieu en faisant appel au faisceau de Chapmann-Ferraro. M. Jorand (5) remarque en outre, que l'axe des taches est incliné, en moyenne, vers l'Ouest. Ajoutons que l'évolution physique de la tache active est également un facteur de dissymétrie.



Courbes de seuil. — En *abscisses* : la fréquence d'observation; en *ordonnées* : la longitude de la tache à l'instant du seuil, rapportée au méridien central.

Examinons maintenant comment se répartissent les seuils définis plus haut, suivant les diverses fréquences d'observation. Portons sur un graphique les fréquences en abscisses et les longitudes des centres des taches a l'instant du seuil en ordonnées. Chaque orage possède ainsi une *courbe de seuil*, et l'on constate que les différentes courbes obtenues sont parallèles (*figure*).

En première approximation, on peut considérer que la courbe d'intensité relative à une fréquence donnée, au cours de la rotation de la tache, représente le diagramme de rayonnement de cette tache pour cette fréquence. Remarquons

(4) *Engineering*, Feb. 15, 1946, p. 161-164.

(5) *Annales d'Astrophysique*, 16, n° 3, 1953, p. 151-161.

d'une part que le faisceau émis est d'autant plus étroit que la fréquence est plus basse et d'autre part, que le parallélisme des courbes est l'indice de diagrammes de rayonnement analogues pour ces différents orages.

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Fonctions aléatoires harmoniques dans un demi-plan.* Note de M. **JOSEPH KAMPÉ DE FÉRIET**, présentée par M. Henri Villat.

1. Que peut-on dire de l'intégrale d'une équation aux dérivées partielles dans un domaine D, lorsque les conditions aux limites sont, non pas des *fonctions certaines*, mais des *fonctions aléatoires ?* Nous traitons ici le cas particulier où le domaine D est un demi-plan et l'équation celle de Laplace; nous montrerons ailleurs que notre méthode s'étend à toute une classe d'équations, comprenant aussi, parmi les plus intéressantes, l'équation de la chaleur.

2. Une fonction aléatoire ([1]) de x est une fonction $f(x, \omega)$ à valeurs réelles sur $R \times \Omega$, mesurable en ω pour tout $x \in R$; nous dirons qu'une fonction aléatoire $f(x, \omega) \in H$, si elle satisfait les conditions (H_1) : $f(x, \omega)$ est mesurable sur $R \times \Omega$ par rapport à $m \times \mu$; $(H_2) f(x, \omega) \in L(\Omega)$ pour tout $x \in R$; soit $\gamma(x) = \int_\Omega |f(x, \omega)| d\mu$; $(H_3) \gamma(x) \in L(a, b)$ pour tout intervalle $[a, b]$ fini sur R; $(H_4) \int_0^x \gamma(\xi) d\xi = O(|x|^\alpha)$, $0 \leq \alpha < 2$, pour $|x| \to +\infty$.

THÉORÈME. — *Si la fonction aléatoire $f(x, \omega) \in H$, l'intégrale de Poisson :*

$$u(x, y, \omega) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{y}{(x-\xi)^2 + y^2} f(\xi, \omega) \, d\xi \tag{1}$$

définit, pour $\omega \in \Omega - \Lambda$, Λ ayant une mesure nulle, une fonction harmonique dans le demi-plan D : $y > 0$, telle que :

$$\lim_{y \to +0} u(x, y, \omega) = f(x, \omega), \text{ presque tout } x. \tag{2}$$

Cette proposition fournit une solution du problème de Dirichlet, lorsque les valeurs prises par la fonction harmonique sur $y = 0$ sont données, non par *une* fonction, mais par un *ensemble* de fonctions, associé à une loi de probabilité; sous les conditions H, la probabilité de l'existence de la solution est égale à un.

La démonstration comprend 4 étapes :

a. l'application successive des théorèmes de Tonelli et de Fubini prouve

([1]) Nos définitions et notations sont celles de : J. KAMPÉ DE FÉRIET : *Fonctions aléatoires et théorie statistique de la turbulence*, p. 568-623, dans *Théorie des fonctions aléatoires*, par A. BLANC-LAPIERRE et R. FORTET. Paris, 1953; R désigne la droite réelle, munie de la mesure de Lebesgue m; Ω est un ensemble abstrait, sans autre propriété que l'existence d'une mesure μ pour une σ-Algèbre de sous-ensembles, telle que $\mu(\Omega) = 1$.

d'abord que pour un η donné :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{|f(\xi, \omega)|}{\xi^2+\eta^2} d\xi < +\infty \tag{3}$$

sauf, au plus, si $\omega \in \Lambda_\eta$ de mesure nulle ;

b. pour tout $\omega \in \Omega - \Lambda_\eta$, $u(x, y, \omega)$ est harmonique dans la bande $\eta^{-1} < y < \eta$;

c. quand $\eta \to +\infty$, l'ensemble Λ_η est non décroissant ; l'ensemble exceptionnel Λ est défini par $\Lambda = \lim \Lambda_\eta$ qui est de mesure nulle ;

d. enfin (2) est une conséquence immédiate d'un théorème de Titchmarsh [2].

3. Pour montrer la portée de ce résultat, prenons pour Ω l'ensemble de toutes les fonctions continues sur R : $\omega = \omega(x)$ et pour mesure μ celle de N. Wiener [3] définie par :

$$\mu\{\omega : \omega(0) \in B_0,\ \omega(b_1) - \omega(a_1) \in B_1,\ \ldots,\ \omega(b_n) - \omega(a_n) \in B_n\}$$
$$= [(2\pi)^{n+1}\sigma^2 |b_1 - a_1| \ldots |b_n - a_n|]^{-\frac{1}{2}} \int_{B_0} e^{-\frac{s^2}{2\sigma^2}} ds \int_{B_1} e^{-\frac{s^2}{2|b_1-a_1|}} ds \ldots,$$

les B désignant des sous-ensembles boréliens arbitraires de R et les intervalles (a_n, b_n) étant disjoints et ne contenant pas o. La fonction aléatoire $f(x, \omega) = \omega(x) \in H$; l'on a en particulier : $\gamma(x) = 2^{\frac{1}{2}}\pi^{-\frac{1}{2}}(\sigma^2 + |x|)^{\frac{1}{2}}$. Donc, sauf pour un ensemble Λ de fonctions ω de mesure nulle [4], l'intégrale de Poisson (1) définit une fonction harmonique dans D prenant les valeurs continues $\omega(x)$ pour $y = 0$.

4. Un cas particulier intéressant est celui où $f(x, \omega)$ est *une fonction aléatoire stationnaire d'ordre* 2 satisfaisant à (H_1) et à

$$(H_5) \qquad f(x, \omega) \in L^2(\Omega), \qquad \text{tout} \quad x \in R ;$$

$$(H_6) \qquad \int_\Omega f(x', \omega) f(x'', \omega) d\mu = r(x' - x'') ;$$

il est clair que (H_5) et (H_6) impliquent (H_2), (H_3) et (H_4) (avec $\alpha = 1$).

La *covariance* de la fonction aléatoire harmonique a une expression remarquable

$$\int_\Omega u(x', y', \omega) u(x'', y'', \omega) d\mu = \rho(x' - x'', y' + y''),$$

---

(2) *Introduction to the theory of Fourier integrals*, Oxford, 1937, th. 13, p. 28.

(3) *Generalized Harmonic Analysis, Acta Mathematica*, t. 55, 1930, p. 117-258.

(4) On ne doit pas oublier que « mesure nulle » n'a de sens que pour une mesure μ bien déterminée, ici celle de N. Wiener ; cette assertion ne signifie nullement qu'il soit « impossible » de trouver des fonctions ω pour lesquelles (I) tombe en défaut : ici, par exemple, tous les polynomes $\in \Lambda$.

où ρ est la fonction harmonique définie par

$$(4) \qquad \rho(x, y) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{y}{(x-\xi)^2 + y^2} r(\xi)\, d\xi;$$

la covariance ne dépendant que de la différence $x' - x''$, $u(x, y, \omega)$ est donc une fonction aléatoire stationnaire d'ordre 2 en x; le fait que la covariance dépend de la somme $y' + y''$ provient de ce que les intégrales de l'équation de Laplace dans D sont données par un semi-groupe d'opérations linéaires ([5]).

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *La résistance de l'air raréfié par l'altitude.* Note de M. **Serge Travers**, présentée par M. Joseph Pérès.

Au-dessus de 100 km de hauteur, l'atmosphère raréfiée doit opposer ordinairement aux bolides, exceptionnellement aux V 2, éventuellement aux éclats d'engins explosifs, une résistance à évaluer autrement qu'aux altitudes où le libre parcours moyen reste très inférieur au calibre.

D'après les dernières mesures, la densité de l'air est de 10^{-5} à 10^{-6} gr/m^3, le libre parcours moyen supérieur au centimètre à 100 km d'altitude; l'évaporation des gaz légers vers 1000 km d'altitude maintient la composition de l'air, et permet à la densité de diminuer encore dans le rapport d'environ 10^{-4} de 100 à 200 km, domaine dans lequel le libre parcours moyen l est donc généralement très supérieur au calibre a des météores, projectiles ou fragments.

Contrairement à Lindemann et Dobson ([1]), il suffit que l/a soit bien supérieur à l'unité, pour qu'une molécule frappant un projectile peu allongé, qui lui communique sa vitesse d'entraînement, ne le frappe généralement pas une seconde fois, et qu'ainsi la résistance provienne de molécules obéissant à la répartition de Maxwell dans l'atmosphère non troublée.

Schweikert ([2]) s'est déjà servi de cette répartition, mais en généralisant abusivement l'élasticité des chocs, doublant ainsi la résistance de l'avant plat, et annulant éventuellement le frottement latéral. Pour nous rapprocher de la réalité, supposons au contraire que les molécules frappant la surface y sont absorbées, puis émises en demi-répartition de Maxwell avec la vitesse d'entraînement V du projectile.

Pour calculer la résistance totale, il suffit alors d'additionner géométriquement les résistances élémentaires sur chaque portion de surface, pour laquelle des composantes normale F_n et tangentielle F_t proportionnelles à dS,

([5]) E. Hille, *Functional Analysis and Semi-Groups*, New-York, 1948, p. 411.

([1]) *Pr. Royal Society*, A 102, 1923, p. 411; Lindemann, *Astrophysical Journal*, 65, 1927, p. 117.

([2]) *Zeitschrift angewandte Mathematik und Mechanik*, B 29, H 10, octobre 1949, p. 19.

se calculent en fonction de la densité ρ et de la température T du gaz (ou de sa vitesse quadratique moyenne C), de la température T′ de la surface dS, et des composantes normale V_n et tangentielle V_t du projectile.

Pour $V_n = 0$, on retrouve le frottement classique en atmosphère raréfiée; mais suivant le signe de V_n (positif à la compression), F_t augmente ou diminue pour une même V_t. Par contre F_n ne dépend que de V_n.

Outre la pression p d'agitation moléculaire modifiée par la vitesse normale et par la différence de température $T' - T$, F_n se compose d'une résistance visqueuse en V_n, dont le coefficient contient $e^{-\frac{3}{2}\left(\frac{V_n}{C}\right)^2}$, et d'une résistance de rencontre en V_n^2, dont le coefficient contient

$$0,5 + \frac{1}{\sqrt{\pi}}\int_0^z e^{-x^2}dx, \qquad \text{avec} \quad z = +\sqrt{\frac{3}{2}}\left(\frac{V_n}{C}\right),$$

C étant la vitesse quadratique moyenne de l'atmosphère.

Pratiquement, cette résistance de rencontre, toujours très faible sera évaluée avec une approximation suffisante en prenant comme coefficient $[1 + (V_n/C)]$ pour $-C \leq V_n \leq C$, 2 pour $V_n \geq C$ (compression à l'avant), 0 pour $V_n \leq -C$ (vide à l'arrière). De même F_t doit se trouver à peu près annulée pour $V_n \leq -C$, multipliée par $[1 + (V_n/C)]$ pour $0 > V_n > -C$, par $[1 + (2V_n/C)]$ pour $V_n > 0$.

Pour $T = T'$, F_n est voisin de $\rho V_n^2 dS$, F_t voisin de $\rho V_n V_t dS$ quand V_n/C est grand comme pour les bolides (V_n supérieur à 10 km/s, C inférieur à 1 km/s); F_n et F_t sont dans le rapport de V_n et V_t, n de sorte qu'à l'avant la force résultante F reste opposée à la vitesse V résultante et proportionnelle à la section droite. La puissance fournie par le météorite contre la résistance est $\rho V^3 dS$; les molécules émises ont l'énergie cinétique $(1/2)\rho V^3 dS$ par seconde; la chaleur produite est $\rho V^3 dS/2$ puisque le choc moléculaire est presque complètement mou (émission à vitesse quadratique C′ relativement faible). Contrairement encore à Lindemann et Dobson qui confondent la chaleur totale avec l'émission lumineuse cent fois plus faible, cette chaleur d'environ $10^{12}/2$ ergs ou dix mille calories pour $\rho = 10^{-9}$ g/cm³ vers 100 km d'altitude, $V = 10^7$ cm/sec, suffirait à volatiliser un rapide bolide ferrugineux pesant environ 6 g pour une section droite d'environ un centimètre carré.

MÉCANIQUE STATISTIQUE. — *Sur l'application de la notion de fonction caractéristique à l'étude de certains problèmes de mécanique statistique.* Note (*) de M. **André Blanc-Lapierre**, présentée par M. Louis de Broglie.

L'auteur montre comment l'utilisation des propriétés des fonctions caractéristiques permet de retrouver simplement un certain nombre de résultats établis par R. H. Fowler.

(*) Séance du 30 novembre 1953.

1. *Introduction.* — Le problème fondamental de la mécanique statistique consiste à répartir un certain nombre de particules dans un ensemble d'états distincts, compte tenu de certaines restrictions telles que, par exemple, la condition que l'énergie totale ait une valeur donnée. R. H. Fowler (1) a indiqué une méthode qui, à partir des hypothèses respectives propres aux diverses statistiques, permet de calculer les valeurs moyennes des grandeurs liées à cette distribution. Sa méthode de calcul repose sur des identifications ingénieuses de coefficients dans certains développements en série.

Je me propose de montrer que l'emploi des fonctions caractéristiques, classique en Calcul des Probabilités, conduit directement au résultat de R. H. Fowler. Cela découle de la succession des remarques suivantes.

2. *Problème préliminaire. — Soient* L *variables aléatoires* $a_1, \ldots, a_L$ *susceptibles de prendre des valeurs entières* o, 1, 2, ... *et* $\Phi[u_1, u_2, \ldots, u_L]$ *leur fonction caractéristique. Quelle est la fonction caractéristique* $\Phi[u_1, \ldots, u_L; S_1, S_2]$ *des* $a_1, \ldots, a_L$ *conditionnellement lorsque l'on impose des liaisons (deux par exemple) telles que :*

$$(1) \qquad \lambda_1 a_1 + \lambda_2 a_2 + \ldots + \lambda_L a_L = S_1.$$

$$(2) \qquad \mu_1 a_1 + \mu_2 a_2 + \ldots + \mu_L a_L = S_2$$

(λ, μ, S *nombres entiers certains donnés*) ?

La solution, qui s'obtient très naturellement, est la suivante : posons

$$(3) \quad F[u_1, u_2, \ldots, u_L] = \int_0^{2\pi}\int_0^{2\pi} \Phi[u_1 + \lambda_1 v + \mu_1 w, \ldots, u_L + \lambda_L v + \mu_L w]\, e^{-i[vS_1 + wS_2]}\, dv\, dw.$$

On a alors

$$(4) \qquad \Phi[u_1, \ldots, u_L; S_1, S_2] = \frac{F[u_1, u_2, \ldots, u_L]}{F[0, \ldots, 0]}.$$

3. *Transformation de la formule* (3). — Afin de nous rapprocher du formalisme de R. H. Fowler, posons

$$\ldots, \qquad U_j = e^{iu_j}, \qquad \ldots, \qquad V = e^{iv}, \qquad W = e^{iw}$$

(Nous n'utiliserons que des valeurs de U_j, V, W de module au plus égal à 1). Posons (2) :

$$(6) \qquad \Psi[\ldots, U_j, \ldots, V, W] = \Phi[\ldots, u_j + \lambda_j v + \mu_j w, \ldots] = E\{[U_1 V^{\lambda_1} W^{\mu_1}]^{a_1} [U_2 V^{\lambda_2} W^{\mu_2}]^{a_2} \ldots\},$$

(où E désigne l'espérance mathématique). On doit alors remplacer (3) par

$$(7) \qquad F[u_1, \ldots, u_L] = \int_{\gamma_1}\int_{\gamma_2} \frac{\Psi[\ldots, U_j, \ldots, V, W]}{V^{S_1+1} W^{S_2+1}}\, dV\, dW$$

---

(1) *Statistical Mechanics*, Cambridge University Press (second edition), 1936.

(2) Cela revient à substituer à la fonction caractéristique habituelle une fonction génératrice utilisée dans la théorie des jeux.

(l'intégrale double étant considérée comme le résultat de deux intégrations successives le long de lacets γ_1 et γ_2 entourant l'origine dans les plans complexes V et W).

4. *Calcul des moments.* — Les moments sont liés aux valeurs à l'origine des dérivées de F par rapport aux u_j. Ces dérivées peuvent se calculer en dérivant Φ sous le signe somme dans (3) et en faisant ensuite $u_1 = u_2 = \ldots = 0$. Si l'on opère sur (7) on sera conduit à appliquer à Ψ des opérations du type $U_j(\partial/\partial U_j)$ puis à faire $U_1 = \ldots = U_L = 1$.

5. *Cas où les variables aléatoires a_j sont indépendantes.* — A chacune d'elles on associe une fonction.

$$\Psi_j = E\{[U_j V^{\lambda_j} W^{\mu_j}]^{a_j}\}$$

et la fonction Ψ est le produit des Ψ_j.

6. *Retour au problème de mécanique statistique.* — a_j représente alors le nombre de particules dans l'état repéré par l'indice j. Pour fixer les idées, l'équation (1) où tous les λ sont pris égaux à 1 pourra signifier que le nombre des particules est égal à S_1 et (2) fixera la valeur de l'énergie totale. Cependant, le problème est plus compliqué que celui traité en 2 :

a. parce qu'il y a une infinité de variables a_j ;

b. parce que la loi de probabilité de l'une des variables a_j (supposée indépendante des autres puisque les liaisons (1) et (2) n'interviennent pas dans $\Phi[u_1, \ldots, u_L]$) peut être singulière dans le sens suivant : Prenons le cas de la statistique de Einstein-Bose ; elle attribue des poids égaux à toutes les valeurs entières de a_j et cela empêche de normer la probabilité.

Cependant, ces difficultés peuvent être facilement écartées par des passages à la limite simples et les considérations indiquées ici permettent de retrouver les résultats de R. H. Fowler. Elles me paraissent présenter l'intérêt de rattacher un problème de mécanique statistique aux méthodes courantes du Calcul des Probabilités ([3]).

PHYSIQUE MATHÉMATIQUE. — *Étude mathématique de l'équation de Boltzmann.* Note de Mlle **Simone Marquet**, présentée par M. Joseph Pérès.

Les résultats de T. Carleman ([1]) concernant l'existence et les propriétés des solutions de l'équation réduite sont établies sous des hypothèses générales qui semblent impliquées par la nature physique du problème.

1. Soit r un point de coordonnées $(r_1, \ldots, r_n)$ dans E pourvu de la métrique

([3]) Ce point de vue est celui du livre A. I. Khinchin, *Mathematical foundations of statistical Mechanics* (traduit par G. Gamow), Dover Publications, New-York, 1949.

([1]) T. Carleman, *Acta Mathematica*, 60, 1933, p. 91-146; R. Marrot, *Journ. Math.*, 25, 1946, p. 93-159.

usuelle $d(rr') = \sqrt{\sum_i (r_i - r'_i)^2}$, t un point de coordonnées $(t, \ldots, t_m)$ dans T, compact, pourvu d'une métrique analogue. Considérons les fonctions définies sur $E \times T$ et soumises aux hypothèses I : *a.* à $F(r, t)$ correspond un sous-ensemble e de E, de mesure nulle dans E, et tel que la restriction de $F(r, t)$ à $(E - e) \times T$ soit continue [ensemble associé à $F(r, t)$]; *b.* l'intégrale de Lebesgue

$$I = \int_E F(r, t)\, dr$$

est telle que, pour tout $\varepsilon > 0$, on peut trouver dans E un voisinage ouvert ω de e, contenant le point à l'infini, tel que :

$$\int_\omega |F(r, t)|\, dr < \varepsilon.$$

Par des méthodes classiques en analyse, et en utilisant la continuité uniforme d'une fonction continue sur un compact, on démontre :

Théorème A. — *Si* $F(r, t)$ *vérifie les hypothèses* I, $I(t)$ *est une fonction continue de* t.

Théorème B. — *Si* $F(r, t)$ *admet presque partout sur* E *une dérivée partielle par rapport à* t_i *et si* $F(r, t)$ *et* $\partial_{t_i} F(r, t)$ *vérifient les hypothèses* I, *la fonction* $I(t)$ *admet une dérivée partielle et l'on a :*

$$\partial_{t_i} \int_E F(r, t)\, dr = \int_E \partial_{t_i} F(r, t)\, dr.$$

Soit K_α l'espace des fonctions $F(r, t)$, telles que $F(r, t)|r|^\alpha$ vérifie les hypothèses I; $F(r, t) \in K_{a, \ldots, b}$, $a < b$, signifiera : $F(r, t) \in K_i$ pour $i \in [a, b]$; ceci est équivalent à $F(r, t) \in K_a$ et $F(r, t) \in K_b$. Nous poserons

$$\| F/t \|_\alpha = \int |F(r, t)|\, |r|^\alpha\, dr \quad \| F/t \|_{a, \ldots, b} = \text{ensemble des } \| F/t \|_i$$

Dans la suite $F(r, t)$ sera une fonction *positive* des variables numériques positives r et t. Si $F(r) \in K_{a, \ldots, (\chi-1)}$. On peut trouver une infinité de décompositions

$$F(r) \leq c/(1+r)^\chi + g(r), \qquad g(r) \geq 0, \qquad g(r) \in K_{a \ldots (\chi-1)}$$

ayant la propriété, que $g(r)$ peut être choisie telle que $\|g\|_i$ ainsi que $\|g\|_i/c$ soient arbitrairement petits $(i \in [a, \chi - 1])$.

2. On veut étudier les solutions $\in K_{2 \ldots (\chi-1)}$, $(\chi > 6)$ de l'équation réduite de Boltzmann ([2])

$$\partial_t F(r, t) + F(r, t) L(F/rt) = J(F/rt);$$

$$L(F/rt) = \int_0^\infty r_1^2 F(r_1, t) P(r, r_1)\, dr_1, \qquad P(r, r_1) = P(r_1, r) = 2r + \frac{2}{3}\frac{r_1^2}{r} \quad \text{si } r_1 \leq r;$$

$$J(F, F'/rt) = 4 \int_0^\infty \int_0^\infty F(u, t) F'(v, t) (uv/r) K(u, v, r)\, du\, dv, \qquad J(F/rt) = J(F, F/rt);$$

$$K(u, v, r) = 0 \quad \text{si } u^2 + v^2 \leq r^2, \; K = \min\left(u, v, r, r_1 = \sqrt{u^2 + v^2 - r^2}\right) \quad \text{si } u^2 + v^2 > r^2.$$

([2]) On pose en outre que $F(r, t)$ reste non bornée aux points r_0 où $F(r, 0)$ n'est pas bornée.

Par une méthode semblable à celle de T. Carleman on peut généraliser son lemme II, fondamental pour démontrer l'existence et l'unicité de la solution.

Lemme. — *Si* $F(r)$ *et* $F'(r) \in K_{0 \ldots \chi-1}$, *quels que soient* $g(r)$, $g'(r) \in K_{0 \ldots \chi-1}$, c, c', *tous positifs tels que* $F(r) \leqq c/(1+r)^{\chi} + g(r)$, $F'(r) \leqq c'/(1+r)^{\chi} + g'(r)$, *on a*

$$J(FF'/rt) \leqq 4 \| F \|_2 c'(1+\varepsilon')/[(\chi-2)(1+r)^{\chi-1}] + 4 \| F' \|_2 c(1+\varepsilon)[(\chi-2)(1+r)^{\chi-1}] + L(c, g, c', g'\chi)/(1+r)^{\chi}.$$

Ici $L(c, g, c', g', \chi)$ est une fonctionnelle bilinéaire de $c/(1+r)^{\chi} + g(r)$, $c'/(1+r)^{\chi} + g'(r)$,

$$\varepsilon = \varepsilon(c, g, \chi) = [(\chi-2) C_1(g, \chi)]/c + [(\sqrt{2})^{\chi-1}(\chi-2) C_0(g, \chi)]/c, \qquad \varepsilon' = \varepsilon(c', g', \chi);$$

enfin $C_i(g, \chi)(i \in [0, \chi-1])$ est déterminé par l'égalité

$$\int_r^{\infty} g(u) u^i \, du < C_1(g, \chi)/(1+r)^{\chi-i-1}$$

dont on justifie facilement l'existence pour $g(r) \in K_{0 \ldots \chi-1}$.

En bornant $F(r_1, t) r_1^2 P(r, r_1)$ et $F(u, t) F(v, t) uv/r \, K(u, v, r)$ sur l'espace d'intégration, on montre que pour $F(r, t) \in K_{1, \ldots, \chi-1}$, $L(F/rt)$, $J(F/rt)$ sont des fonctions continues de (r, t) pour r et t bornés [si $F(r, t) \in K_{2, \ldots, \chi-1}$ ceci peut être faux pour $J(F/0t)$] et que

$$2 \| F \|_2 r, \qquad 2 \| F \|_3 \leqq L(F/rt) \leqq 2 \| F \|_2 r + 2 \| F \|_3; \qquad 0 \leqq J(F/rt) \leqq \frac{C_F(t)}{r^2(1+r)^{\alpha-3}}.$$

On peut alors démontrer l'existence des intégrales premières

$$A = \int_0^{\infty} F(r, t) r^2 \, dr, \qquad B = \int_0^{\infty} F(r, t) r^4 \, dr$$

et par des majorations successives de $J(F/rt)$ et $\omega(r, t) = \int_0^r F(u, t) u^2 \, du$ que : si $F(r, t) \in K_{2, \ldots, \chi-1}$ et $F(r, 0) \in K_{a, \ldots, \chi-1}$, $(a < 1)$, on a $F(r, t) \in K_{a, \ldots, \chi-1}$. Par suite l'ensemble associé à $F(r, t) \in K_{2, \ldots, \chi-1}$ est identique à l'ensemble associé à $F(r, 0)$.

On peut ensuite généraliser le mémoire de T. Carleman [1] en se limitant aux solutions $\in K_{2, \ldots, \chi-1}$ telles que $F(r, 0) \in K_{0, \ldots, \chi-1}$ [2]. On montre qu'il existe une *solution unique* de l'équation réduite, que l'on peut obtenir comme limite d'une suite $F(r, t)$ déterminée par

$$\partial_t F_n(r, t) + F_n(r, t) \left[2 A r + L(F_{n-1}/rt) - 2 r \int_0^{\infty} F_{n-1}(rt) r^2 \, dr \right] = J(F_{n-1}/rt),$$

$$F_n(r, 0) = F(r, 0), \qquad F_0(r, t) \leqq F(r, 0) e^{\gamma t},$$

la construction se fait sur des intervalles de t bornés, mais peut être prolongée

indéfiniment grâce à l'existence d'une majorante $c/(1+r)^{\alpha}+g(r)$ déterminée à partir de $F(r, 0)$.

Le théorème d'unicité se présente comme un cas particulier d'un théorème de continuité par rapport à la donnée initiale $F(r, 0)$.

MÉCANIQUE QUANTIQUE. — *Distributions quantiques dans l'espace différentiel pour les fonctions d'ondes dépendant du spin.* Note de MM. **Norbert Wiener** et **Armand Siegel**, présentée par M. Louis de Broglie.

Dans un Mémoire récent [1] qui présentait la nouvelle méthode de *distributions quantiques dans l'espace différentiel*, nous n'avons qu'esquissé l'application de cette méthode aux fonctions d'ondes dépendant du spin. La présente Note se propose de combler cette lacune.

Par *algorithme fondamental* de notre méthode, nous entendons le procédé mathématique associant à un point de l'espace différentiel, une valeur d'un opérateur observable d'un système quantique. Dans WS, nous avons présenté deux formes de l'algorithme fondamental : la forme *dichotomique* (§ IV) et la forme *polychotomique* (§ V). Par théorème fondamental de la méthode, nous entendons le théorème que la probabilité d'un ensemble de valeurs d'un opérateur observable, que l'on calcule dans l'espace différentiel, en se servant des résultats de l'algorithme fondamental, est égale à celle que l'on obtient dans la Mécanique quantique ordinaire en se servant du postulat de Born. Le théorème fondamental dans le cas dichotomique est essentiellement l'équation (24) de WS; dans le cas polychotomique, il est donné par l'équation (38).

Soit $a(R, \sigma)$ maintenant la fonction d'onde, R étant une variable continue et σ une variable de spin. (Si l'on a plus d'une variable continue — ou discrète — on peut généraliser facilement les méthodes que nous décrivons.) Dans la théorie de Pauli, il y a deux valeurs (1, 2) pour σ; dans la théorie de Dirac, il y en a quatre (1, 2, 3, 4).

Pour transformer la fonction d'onde en celle de l'espace différentiel, il faut avoir un ensemble de fonctions aléatoires de Wiener $X(\alpha; R, \sigma)$, (ou fonctions wieneriennes du mouvement brownien, dépendant des variables « temporelles » R, σ) α étant le paramètre de l'espace différentiel. La propriété essentielle de $X(\alpha; R, \sigma)$ est qu'elle est une fonction aléatoire de Wiener par rapport à n'importe laquelle des deux variables R, σ, si l'autre variable est maintenue fixe.

Soit $\xi(\alpha; R, \sigma)=X(\alpha; R, \sigma)-X(\alpha; R, \sigma-1)$ l'accroissement du mouvement brownien par rapport à la variable σ [nous définissons $X(\alpha; R, 0)=0$].

---

[1] *Phys. Rev.*, 91, 1953, p. 1551. Ce Mémoire sera dans la suite désigné par l'abréviation WS.

Nous posons

$$\psi(\alpha)=\sum_{\sigma}\int d\bar{\xi}(\alpha\,;\,\mathrm{R},\,\sigma)\,a(\mathrm{R},\,\sigma). \tag{1}$$

Supposons que l'ensemble entier de valeurs de R est découpé en n sous-ensembles mesurables $S_1, S_2, \ldots, S_n$. Posons, pour $m=1, 2, \ldots, n$:

$$b_{m\sigma}=\left(\int_{(S_m)}|a(\mathrm{R},\,\sigma)|^2\,d\mathrm{R}\right)^{\frac{1}{2}}, \tag{2}$$

$$\xi_{m\sigma}=\frac{1}{b_{m\sigma}}\int_{(S_m)}d\bar{\xi}(\alpha\,;\,\mathrm{R},\,\sigma)\,a(\mathrm{R},\,\sigma), \tag{3}$$

Donc

$$\psi(\alpha)=\sum_{m,\sigma}b_{m\sigma}\,\xi_{m\sigma}(\alpha). \tag{4}$$

Cette somme est précisément de la même forme que l'équation (41) de WS, sauf que le couple (m, σ) remplace i comme indice de sommation. L'équation (41) était liée dans WS avec l'algorithme polychotomique, mais il est d'une généralité suffisante pour les deux formes de l'algorithme. Si l'on regarde (m, σ) comme une variable unique, le cas présent peut être assimilé complètement au cas général de WS. Pour effectuer l'algorithme dichotomique, on divise la somme en deux parties distinctes, chacune étant une somme sur un certain sous-ensemble des valeurs de (m, σ); les grandeurs absolues de ces deux sommes partielles sont comparées, et selon celle qui est la plus grande, on détermine que les valeurs de $\mathrm{R}(\alpha)$ et de $\sigma(\alpha)$ appartiennent aux sous-ensembles de ces variables qui sont les bases des sommes partielles correspondantes. Ce procédé est répété, comme dans WS (§ IV) assez de fois pour obtenir la précision désirée dans la définition de $\mathrm{R}(\alpha)$ et de $\sigma(\alpha)$. Pour effectuer l'algorithme polychotomique, on détermine le plus petit des $|\xi_{m\sigma}/b_{m\sigma}|$; si ce minimum se rencontre pour les valeurs $\hat{m}, \hat{\sigma}$ de m, σ, on a $\mathrm{R}(\alpha)\in S_{\hat{m}}, \sigma(\alpha)=\hat{\sigma}$.

Dans tous les cas, la forme appropriée du théorème fondamental, donnée dans WS, donne l'assurance que la mesure du sous ensemble de l'espace différentiel pour laquelle R est situé dans une ΣS_m quelconque, et σ en même temps dans un ensemble donné quelconque de σ, est la somme $\Sigma|b_{m\sigma}|^2$ étendue sur les valeurs correspondantes de (m, σ) et elle est donc égale à la probabilité que donne la Mécanique quantique ordinaire.

On peut construire la fonction aléatoire $\mathrm{X}(\alpha\,;\,\mathrm{R},\,\sigma)$ comme suit. Soit $x_1(\alpha_1, \mathrm{R})$ et $x_2(\alpha_2, \sigma)$ des fonctions aléatoires de Wiener des variables uniques R, σ respectivement. Puis le produit $x_1(\alpha_1, \mathrm{R})\,x_2(\alpha_2, \sigma)$ est une fonction aléatoire de Wiener des deux variables R, σ, dont l'espace différentiel est donné par les deux variables indépendantes α_1, α_2. Si l'on représente les points (α_1, α_2)

avec conservation de mesure sur l'intervalle (o, 1) de la seule variable α on a la fonction aléatoire cherchée.

$$X(\alpha\,;\, R,\, \sigma) = x_1(\alpha_1,\, R)\, x_2(\alpha_2,\, \sigma). \tag{5}$$

L'espace différentiel à deux dimensions peut servir aussi sans cette transformation. Dans ce cas, α dans les équations (1) à (4) est interprété comme un vecteur de composantes α_1, α_2.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Introduction à une théorie électro-neutrinienne du photon.* Note (*) de M. **Bernard Jouvet**, présentée par M. Louis de Broglie.

Il est montré sur un exemple que le photon est l'interprétation en terme de corpuscule élémentaire de l'interaction entre électrons par l'intermédiaire des champs d'électrons et de neutrinos.

L'explication de la structure des corpuscules « élémentaires », a fait l'objet de nombreux travaux, qui cependant n'ont pas apporté de solution satisfaisante. Le corpuscule qu'on peut supposer complexe, et qui est le plus intéressant à étudier est le photon, car il est le mieux connu. La théorie du photon de M. de Broglie [1] conduit à considérer le photon comme une paire de neutrinos; d'autre part la théorie quantique des champs et son explication de l'effet Lamb montre que le photon est susceptible d'avoir aussi l'apparence d'une paire d'électron-positron virtuels. Nous sommes donc amené à concevoir le photon virtuel comme étant tantôt dans l'état d'une paire d'électron-positron virtuels, et tantôt dans l'état d'une paire de neutrino-antineutrino virtuels, suivant le schéma :

(1)

Partons du lagrangien :

$$L = \bar{\psi}(\vec{\gamma}.\vec{\partial} + m)\psi + \bar{\varphi}(\vec{\gamma}.\vec{\partial})\varphi + g(\bar{\psi}\gamma_\mu\psi)(\bar{\varphi}\gamma_\mu\varphi);$$

φ et ψ sont les champs, de neutrino de masse nulle, et d'électron; g, constante de couplage du type Fermi; L est invariant pour les changements de jauge ($\psi \to \psi e^{i\alpha}$, $\varphi \to \varphi e^{i\beta}$, α et β étant constants), ce qui implique la conservation des probabilités :

$$J_\mu = i\bar{\psi}\gamma_\mu\psi, \qquad j_\mu = i\bar{\varphi}\gamma_\mu\varphi; \qquad \partial_\mu J_\mu = \partial_\mu j_\mu = 0.$$

(*) Séance du 30 novembre 1953.

(1) L. de Broglie, *Une nouvelle conception de la lumière*, Hermann, 1934; L. de Broglie et Mme Tonnelat, *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 1329.

Le premier terme de la matrice S contribuant à la diffusion de deux électrons est

(2)

Le calcul de la boucle fermée fait intervenir la régularisation et l'invariance de jauge, et pour une boucle constituée par des lignes de corpuscules de masse m ou de masse nulle, les noyaux correspondants sont, dans l'espace des impulsions

$$K^{c}_{m_i\mu\nu}(k) = -\frac{g^2}{(2\pi)^2} k_{\mu\nu} A_{m_i}; \quad k_{\mu\nu} \equiv k^2 \delta_{\mu\nu} - k_\mu k_\nu$$

$$A_m \equiv \frac{i}{3(2\pi)^2}\left\{ \text{Log}\frac{m^2}{M_m^2} + R(k^2, m^2)\right\}; \quad A_0 \equiv \frac{i}{3(2\pi)^2}\left\{ \text{Log}\left|\frac{k^2}{M_0^2}\right| - i\pi \begin{matrix} 0 & \text{si } k^2 \geqq 0 \\ 1 & \text{si } k^2 < 0 \end{matrix}\right\}$$

M_m et M_0 sont des masses indéterminées introduites par la régularisation. Prenons alors la somme des contributions à la diffusion représentées par les schémas :

(3)

Elle donne pour noyau total :

$$\overline{K}^{c}_{\mu\nu}(k) \equiv -\frac{g^2}{(2\pi)^2}\,\frac{A_0 k_{\mu\nu}}{1 + A_0 A_m (k^2)^2 \left(\dfrac{g}{2\pi}\right)^2} \simeq -\frac{g^2}{(2\pi)^2}\,\frac{A_0 k^2 \delta_{\mu\nu}}{1 + A_0 A_m (k^2)^2 \left(\dfrac{g}{2\pi}\right)^2}.$$

(le terme en $k_\mu k_\nu$ donne toujours zéro). $\overline{K}^{c}_{\mu\nu}$ satisfait en fait à :

$$\overline{K}^{c}_{\mu\nu} = -\left(\frac{g}{2\pi}\right)^2 A_0 k_{\mu\nu} \left(\frac{g}{2\pi}\right)^2 (A_0 k_{\mu\sigma})(A_m k_{\sigma\lambda})\, \overline{K}^{c}_{\lambda\nu}$$

et la série que nous avons sommée n'est autre que le développement de Born du noyau $\overline{K}^{c}_{\mu\nu}$.

Lorsque A_0 tend vers infini :

$$\overline{K}^{c}_{\mu\nu}(k) \rightarrow -\frac{\delta_{\mu\nu}}{k^2 A_m} = -\left(\frac{i}{3(2\pi)^2}\,\text{Log}\frac{m^2}{M_m^2}\right)^{-1} \frac{\delta_{\mu\nu}}{k^2\left(1 + \dfrac{R(k^2, m^2)}{\text{Log}\left(\dfrac{m^2}{M_m^2}\right)}\right)}$$

et si M_m est tel que :

$$-\left(\frac{i}{3(2\pi)^2}\,\text{Log}\frac{m^2}{M_m^2}\right)^{-1} = \left(\frac{1}{\pi i}\,\frac{e^2}{4\pi}\right) = \frac{1}{i\pi . 137},$$

alors $\overline{K}^{c}_{\mu\nu}(k) \equiv [e^2/i(2\pi)^2]\, D'^{c}_{(1)\mu\nu}$, où $D'^{c}_{(1)}$ est le noyau renormalisé correspondant à la propagation d'un photon, modifiée par le premier terme de polarisation du vide :

$$D'^{c}_{(1)\mu\nu} = D^c \delta_{\mu\nu} + D^c \delta_{\mu\lambda} . \Pi^{c}_{(1)\lambda\sigma} D'^{c}_{(1)\sigma\nu}$$

$$\Pi^{c}_{(1)\lambda\sigma} = \frac{e^2}{i(2\pi)^2}\,\frac{i}{3(2\pi)^2} k_{\lambda\sigma} R(k^2, m^2); \quad D^c = \frac{1}{k^2}$$

Ce noyau est représenté en théorie de Maxwell par la somme des graphiques :

(4) + + ··· + ·· + ···

L'hypothèse que $A_0 \to \infty$, est satisfaite si $M_0 \to 0$ ou ∞ ; il nous paraît naturel d'associer une masse critique $M_0 = 0$ ou ∞, à la masse expérimentale qui a aussi des propriétés limites, soit $m = 0$.

Cet exemple très restreint nous montre la possibilité de « construire » le photon à partir des champs de neutrino et d'électrons. La constante de couplage g entre ces champs disparaît du résultat, et c'est la constante de régularisation qui introduit la charge électrique. La nullité de la masse du photon résulte de l'invariance de jauge. L'exemple étudié ici se généralise et nous avons pu démontrer l'identité de cet électromagnétisme avec celui de Maxwell-Dirac, et qu'il n'y a pas d'interaction effective entre neutrinos et électrons, et entre neutrinos. L'extension de cette méthode pour la construction des bosons « élémentaires » est à l'étude.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur la résolution en $n^{\text{ième}}$ approximation des problèmes de diffusion multiple.* Note (*) de M. **Robert Mertens**, présentée par M. Louis de Broglie.

Dans une Note précédente ([1]) nous avons trouvé que l'intégration de l'équation intégrodifférentielle, décrivant le phénomène de la diffusion multiple, se ramène en $n^{\text{ième}}$ approximation à l'étude du système d'équations différentielles

$$(1)\quad \left\{\begin{aligned} & i\frac{dI^{\pm}_{i-1}}{d\nu} \pm (2i+1)\frac{dI^{\pm}_{i}}{d\nu} + (i+1)\frac{dI^{\pm}_{i+1}}{d\nu} + 2(2i+1)I^{\pm}_{i} \\ & \quad = (2i+1)\sum_{k=i}^{n-1}(2k+1)p_k\mathfrak{T}^{\pm}_{ki}\left\{\sum_{r=0}^{k}(2r+1)\mathfrak{T}^{-}_{kr}I^{-}_{r} + \sum_{r=0}^{k}(2r+1)\mathfrak{T}^{+}_{kr}I^{+}_{r}\right\} \\ & \quad + \frac{\mathfrak{Q}_0}{2\pi}(2i+1)e^{-\nu}\sum_{k=i}^{n-1}(2k+1)p_k\mathfrak{T}^{\pm}_{ki} \\ & \qquad [i = 0, 1, \ldots, (n-1)] \end{aligned}\right.$$

avec les conditions aux limites $I^{+}_{i}(0) = 0$, $I^{-}_{i}(\nu_l) = 0$.

Afin d'intégrer ce système, posons dans le système homogène qui lui est associé,

$$(2)\quad I^{\pm}_{i}(\nu) = g^{\pm}_{i}\, e^{-k\nu} \qquad (g^{\pm}_{i} \text{ et } k = \text{constantes}).$$

(*) Séance du 9 décembre 1953.

([1]) *Comptes rendus*, **236**, 1953, p. 1753. On trouvera dans cette Note la signification des symboles utilisés ici

Nous avons pu démontrer de façon générale, que l'équation caractéristique (qui est du degré $2n$) admet une racine double zéro et $(2n-2)$ paires de racines égales mais de signes opposés. L'intégrale générale du système homogène devient alors

$$(3)\qquad I_i^{\pm}(\nu)=\sum_{\alpha=-(n-1)}^{n-1} A_{0\alpha}^{\pm}\rho_{i\alpha}^{\pm}e^{-k_\alpha\nu}+B_i^{\pm}\nu+C_i^{\pm}$$

où les coefficients $\rho_{i\alpha}^{\pm}$ sont les solutions du système

$$(4)\qquad \begin{cases} -ik_\alpha\rho_{i-1,\alpha}^{\pm}+(2i+1)(\mp k_\alpha+2)\rho_{i\alpha}^{\pm}-(i+1)k_\alpha\rho_{i+1,\alpha}^{\pm} \\ =(2i+1)\displaystyle\sum_{k=i}^{n-1}(2k+1)p_k\mathfrak{P}_{ki}^{\pm}\left\{\sum_{r=0}^{k}(2r+1)\mathfrak{P}_{kr}^{+}[\rho_{r\alpha}^{+}+(-1)^{k+r}\rho_{r\alpha}^{-}]\right\}, \\ \rho_{0,\alpha}^{+}=1,\ \rho_{n,\alpha}^{\pm}=0; \end{cases}$$

$$(5)\qquad \begin{cases} A_{0\alpha}^{+}=\text{constantes arbitraires}\quad [\alpha=-(n-1),\ \ldots,\ -1,\ +1,\ \ldots,\ n-1], \\ B_i^{+}=B_i^{-}=\delta_{i0}\times\text{constante arbitraire}, \\ C_0^{-}=C_0^{+}+\dfrac{B_0^{+}}{1-p_1}\quad (C_0^{+}=\text{constante arbitraire}). \\ C_1^{+}=C_1^{-}=-\dfrac{B_0^{+}}{6(1-p_1)},\qquad C_i^{\pm}=0\ (i>1). \end{cases}$$

Une solution particulière du système différentiel complet s'obtient en substituant dans (1), $I_i^{\pm}=(Q_0/2\pi)u_i^{\pm}e^{-\nu}$; les coefficients constants $u_i^{\pm}$ sont alors la solution d'un système de $2n$ équations linéaires à $2n$ inconnues.

Les $2n$ constantes arbitraires $(A_{0\alpha}^{+},\ B_0^{+},\ C_0^{+})$ sont complètement déterminées par les conditions aux limites.

La solution de l'équation intégrodifférentielle en $n^{\text{ième}}$ approximation devient finalement

$$(6)\qquad I_{\pm}(\nu,\mu)=\sum_{i=0}^{n-1}(2i+1)\left\{A_{0\alpha}^{+}\rho_{i\alpha}^{\pm}e^{-k_\alpha\nu}+B_i^{\pm}\nu+C_i^{\pm}+\frac{Q_0}{2\pi}u_i^{\pm}e^{-\nu}\right\}P_i(2\mu\mp1).$$

Cette solution peut être améliorée par itération, en introduisant (6) dans le second membre de la solution formelle de l'équation intégrodifférentielle,

$$(7)\qquad I(\nu,+\mu)=e^{-\frac{\nu}{\mu}}\int_0^{\nu}\mathcal{J}(\nu,\mu)e^{\frac{\nu}{\mu}}\frac{d\nu}{\mu},\qquad I(\nu,-\mu)=e^{\frac{\nu}{\mu}}\int_{\nu}^{\nu_l}\mathcal{J}(\nu,-\mu)e^{-\frac{\nu}{\mu}}\frac{d\nu}{\mu}$$

$$(\mu>0),$$

où

$$(8)\qquad \mathcal{J}(\nu,\mu)=\frac{1}{2}\sum_{k=0}^{n-1}(2k+1)p_kP_k(\mu)\int_{-1}^{1}I(\nu,\mu')P_k(\mu')\,d\mu'+Q_0p(\mu)e^{-\nu}.$$

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur les principes variationnels en Mécanique quantique.* Note de M. **Guy Rideau**, présentée par M. Louis de Broglie.

On donne une méthode de détermination des principes variationnels de la théorie des collisions d'où résulte l'existence d'un nombre indéfini de tels principes. La même méthode permet par contre de conclure à un principe unique indépendant des normes des fonctions d'essai.

Jusqu'à ce jour divers principes variationnels ont été proposés pour la résolution approchée des équations de collision en Mécanique quantique ([1]). On a pu montrer par ailleurs ([2]) que ces principes pouvaient être déduits d'une même formule générale convenablement adaptée à chaque cas. Cette formule générale s'établissait en partant des deux équations

$$L\Psi = \varphi_1, \qquad L^*\Phi = \varphi_2$$

et on obtenait alors le résultat

$$(1) \qquad \int \Psi\varphi_2^* \, dr = \text{V. S.} \left\{ \int \Phi^*\varphi_1 \, dr - \int \Phi^* L\Psi \, dr + \int \Psi^*\varphi_2 \, dr \right\}$$

où le signe V. S. signifie valeur stationnaire :

Pour simplifier l'écriture nous noterons respectivement a, b, c les trois premiers termes du second membre de (1) qui s'écrit ainsi $a - b + c$, se réduisant à a quand $a = b = c$, donc quand on utilise des solutions exactes. Cette circonstance nous conduit à poser comme suit le problème de la recherche systématique des principes variationnels.

Chercher une fonction $F(a, b, c)$ prenant la valeur a quand $a = b = c$ et telle que la variation première de F soit nulle quand a, b, c sont variés au tour d'une valeur commune. Les variations de a, b, c ne sont pas indépendantes, mais vérifient $\delta a - \delta b + \delta c = 0$, qui résulte de (1).

Nous supposerons F analytique. Alors de $F(a, a, a) = a$, nous tirons, en dérivant par rapport à a,

$$(2) \qquad \frac{\partial F(a, a, a)}{\partial a} + \frac{\partial F(a, a, a)}{\partial b} + \frac{\partial F(a, a, a)}{\partial c} = 1.$$

Maintenant, en exprimant la condition de stationnarité imposée à F et en utilisant $\delta b = \delta a + \delta c$, il vient

$$\left(\frac{\partial F(a, a, a)}{\partial a} + \frac{\partial F(a, a, a)}{\partial b}\right)\delta a + \left(\frac{\partial F(a, a, a)}{\partial b} + \frac{\partial F(a, a, a)}{\partial c}\right)\delta c = 0.$$

([1]) *Cf.* Kohn, *Phys. Rev.*, 74, 1948, p. 1763; Schwinger et Lippmann, *Phys. Rev.*, 79, 1950, p. 469; Blatt et Jackson, *Phys. Rev.*, 76, 1949, p. 21; Goldberger, *Phys. Rev.*, 84, 1951, p. 969, on trouvera dans ces articles des références complètes.

([2]) Kahan et Rideau, *J. Phys.*, 13, 1952, p. 326; Kahan et Rideau, *Mémorial des Sciences physiques* (sous-presse); Roussopoulos, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1858.

Les variations de a et c étant indépendantes, il en résulte

$$\frac{\partial F(a, a, a)}{\partial a} + \frac{\partial F(a, a, a)}{\partial b} = 0, \qquad \frac{\partial F(a, a, a)}{\partial b} + \frac{\partial F(a, a, a)}{\partial c} = 0,$$

soit en revenant à (2),

$$(3) \qquad \frac{\partial F(a, a, a)}{\partial a} = -\frac{\partial F(a, a, a)}{\partial b} = \frac{\partial F(a, a, a)}{\partial c} = 1.$$

Nous avons supposé $F(a, b, c)$ analytique. Il existe donc au moins une valeur commune à a, b, c, soit a_0 autour de laquelle F est développable en série sous la forme

$$\begin{aligned} F(a, b, c) = {} & a_0 + (a-a_0)a_1 + (b-a_0)a_2 + (c-a_0)a_3 \\ & + \frac{1}{2}\Big[(a-a_0)^2 b_1 + (b-a_0)^2 b_2 + (c-a_0)^2 b_3 + 2(a-a_0)(b-a_0)b_{12} \\ & \qquad + 2(b-a_0)(c-a_0)b_{23} + 2(c-a_0)(a-a_0)b_{31}\Big] \\ & + \frac{1}{6}\Big[(a-a_0)^3 c_1 + (b-a_0)^3 c_2 + (c-a_0)^3 c_3 \\ & \qquad + 3(a-a_0)^2(b-a_0)c_{112} + 3(b-a_0)^2(c-a_0)c_{223} \\ & \qquad + 3(c-a_0)^2(a-a_0)c_{331} + 3(a-a_0)^2(c-a_0)c_{113} \\ & \qquad + 3(b-a_0)^2(a-a_0)c_{221} + 3(c-a_0)^2(b-a_0)c_{332} \\ & \qquad + 6(a-a_0)(b-a_0)(c-a_0)c_{123}\Big] + \ldots \end{aligned}$$

Si maintenant nous portons dans (3) les développements résultants pour les dérivées premières prises au point (a, a, a), nous obtiendrons un premier membre sous forme d'une série de puissances de $(a - a_0)$. Le second membre étant égal à l'unité, seul le terme constant du développement est différent de zéro; l'annulation des autres termes donne alors des relations entre les coefficients du développement de F, les premières étant

$$a_1 = -a_2 = a_3 = 1,$$

$$b_1 + b_{12} + b_{31} = 0, \qquad b_2 + b_{12} + b_{23} = 0, \qquad b_3 + b_{23} + b_{31} = 0,$$

$$2c_{113} + c_1 + c_{331} + c_{221} + 2c_{112} + 2c_{123} = 0, \qquad c_2 + c_{112} + c_{332} + 2c_{223} + 2c_{221} + 2c_{123} = 0$$

$$c_3 + c_{223} + c_{113} + 2c_{331} + 2c_{332} + 2c_{123} = 0.$$

La condition $F(a, a, a) = a$ n'entraîne aucune relation supplémentaire car les équations (3) contiennent (2) d'où résulte que $F(a, a, a)$ est égal à a plus une constante qui doit être nulle d'après l'écriture même du développement de F.

En conclusion, nous avons trois relations entre les six coefficients b, trois relations entre les dix coefficients c, etc. Le développement de F dépend donc d'un nombre aussi grand que l'on veut de paramètres arbitraires, ce qui démontre suffisamment la non-unicité des principes variationnels possibles pour le calcul d'une même quantité.

La situation est tout autre si nous voulons obtenir un principe variationnel indépendant des normes des fonctions d'essai. Nous noterons d'abord que si cette norme est multipliée par l pour la fonction d'essai Φ et par l' pour la fonction d'essai Ψ, a est multiplié par l, b par ll', c par l'. L'indépendance vis-à-vis des normes exige alors que, quelles que soient les valeurs de l et l', on ait

$$F(la, ll'b, l'c) = F(a, b, c)$$

Il suffit alors de prendre $l = l/a$, $l' = l/c$, pour trouver que F doit être une fonction de ac/b. Toujours sous l'hypothèse que F est analytique, on peut écrire un développement en série; dès lors l'utilisation de la condition (3) et l'exigence que $F(a, a, a) = a$ donnent comme seule solution le principe à dénominateur employé par Schwinger ([3]).

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur la détermination des solutions de l'équation d'ondes du corpuscule de spin $\hbar/2$ en interaction avec un potentiel pseudoscalaire radial.* Note de M. **Gérard Petiau**, présentée par M. Louis de Broglie.

Nouvelle détermination des solutions de l'équation d'ondes du corpuscule de spin $\hbar/2$ en interaction avec un potentiel pseudoscalaire radial. Solution complète dans le cas du potentiel pseudoscalaire $U(r) = Cr$.

Nous avons montré dans des publications antérieures ([1]) comment l'on pouvait réaliser la séparation des variables r, θ, φ dans l'équation d'ondes du corpuscule de spin $\hbar/2$ en interaction avec un potentiel pseudoscalaire radial et dans certains cas résoudre cette équation. Nous nous proposons ici dans le cas où le potentiel d'interaction est uniquement pseudoscalaire de retrouver plus simplement nos résultats précédents et de déterminer complètement les fonctions d'ondes dans le cas où le potentiel pseudoscalaire est de la forme $U(r) = Cr$. Nous montrons dans ce cas l'existence d'un spectre d'énergie discontinu.

Nous représentons le corpuscule de spin $\hbar/2$ en interaction avec le potentiel pseudoscalaire $U(x, y, z)$ par les solutions de l'équation d'ondes

$$(1) \qquad \left[\frac{W}{c} + (\mathbf{p}.\boldsymbol{\alpha}) + m_0 c\,\alpha_4 + gU(x, y, z)\,\alpha_5\right]\psi_j = 0;$$

$$\mathbf{p} = -i\hbar\frac{\partial}{\partial \mathbf{x}}; \qquad \boldsymbol{\alpha} = \boldsymbol{\sigma}\rho_1; \qquad \alpha_4 = \rho_3; \qquad \alpha_5 = \rho_2; \qquad j = 1, 2, 3, 4.$$

Posant $\psi_1, \psi_2 = \varphi_i^{(1)}$; $\psi_3, \psi_4 = \varphi_i^{(2)}$, $(i = 1, 2)$, le système (1) s'écrit

$$\left[\frac{W}{c} + m_0 c\right]\varphi_i^{(1)} + [(\mathbf{p}.\boldsymbol{\sigma}) - igU]\,\varphi_i^{(2)} = 0; \qquad \left[\frac{W}{c} - m_0 c\right]\varphi_i^{(2)} + [(\mathbf{p}.\boldsymbol{\sigma}) + igU]\,\varphi_i^{(1)} = 0.$$

([3]) *Conférences inédites*, 1947; *Cf.* aussi Kahan et Rideau.

([1]) *J. Phys. Rad.*, **12**, 1951, p. 810; **14**, 1953, p. 648.

Ce système est équivalent aux équations

$$(2) \qquad \varphi_i^{(1)} = -\left[\frac{W}{c} + m_0 c\right]^{-1} [(\mathbf{p}.\boldsymbol{\sigma}) - ig\mathrm{U}]\, \varphi_i^{(2)},$$

$$(3) \qquad \left\{\Delta + \frac{1}{\hbar^2}\left[\frac{W^2}{c^2} - m_0^2 c^2\right] - \frac{g^2}{\hbar^2}\mathrm{U}^2 + \frac{g}{\hbar}[\boldsymbol{\sigma}.\mathrm{grad}\,\mathrm{U}]\right\} \varphi_i^{(2)} = 0.$$

Si nous posons $\mathrm{U} = \mathrm{U}(r)$, $(1/\hbar^2)[(W^2/c^2) - m_0^2 c^2] = K^2$, $(g/\hbar) = \beta$, l'équation (3) déterminant les $\varphi_i^{(2)}$ s'écrit

$$\left\{\Delta + K^2 - \beta^2 \mathrm{U}^2 + \beta\left(\frac{\partial \mathrm{U}}{\partial r}\right)\left(\frac{\boldsymbol{\sigma}.\mathbf{x}}{r}\right)\right\} \varphi_i^{(2)} = 0.$$

Passant en coordonnées sphériques r, θ, φ, on voit facilement que l'on réalise la séparation des variables en posant

$$\psi_3 = \varphi_1^{(2)} = -\left[\frac{l+m+1}{2l+1}\right]^{\frac{1}{2}} \mathcal{Y}_l^m(\theta, \varphi)\,\mathrm{F}(r) + \left[\frac{l-m+1}{2l+3}\right]^{\frac{1}{2}} \mathcal{Y}_{l+1}^m\,\mathrm{G}(r),$$

$$\psi_4 = \varphi_2^{(2)} = \left[\frac{l-m}{2l+1}\right]^{\frac{1}{2}} \mathcal{Y}_l^{m+1}\,\mathrm{F}(r) + \left[\frac{l+m+2}{2l+3}\right]^{\frac{1}{2}} \mathcal{Y}_{l+1}^{m+1}\,\mathrm{G}(r).$$

Les $\mathcal{Y}_l^m(\theta, \varphi)$ sont des fonctions sphériques normées à l'unité. Les fonctions radiales $\mathrm{F}(r)$ et $\mathrm{G}(r)$ sont déterminées par le système

$$\mathrm{F}'' + \frac{2}{r}\mathrm{F}' + \left[K^2 - \beta^2\mathrm{U}^2 - \frac{l(l+1)}{r^2}\right]\mathrm{F} - \beta\left(\frac{\partial \mathrm{U}}{\partial r}\right)\mathrm{G} = 0,$$

$$\mathrm{G}'' + \frac{2}{r}\mathrm{G}' + \left[K^2 - \beta^2\mathrm{U}^2 - \frac{(l+1)(l+2)}{r^2}\right]\mathrm{G} - \beta\left(\frac{\partial \mathrm{U}}{\partial r}\right)\mathrm{F} = 0.$$

Les fonctions d'ondes ψ_1 et ψ_2 se déduisent de ψ_3 et ψ_4 par les relations (2).

On retrouve facilement sur ce système nos résultats antérieurs relatifs au potentiel $\mathrm{U} = \mathrm{C}/r$.

Nous allons maintenant considérer le cas où $\mathrm{U}(r) = \mathrm{C}r$. Nous écrivons alors $\beta\mathrm{U}(r) = \beta\mathrm{C}r = \lambda r$, $l+1 = j$. Posant

$$\mathrm{F} = \frac{1}{r} e^{-\frac{|\lambda|}{2}r^2} f(r), \qquad \mathrm{G} = \frac{1}{r} e^{-\frac{|\lambda|}{2}r^2} g(r), \qquad \rho = \sqrt{|\lambda|}\,r, \qquad \frac{K^2}{|\lambda|} - 1 = \mu,$$

les fonctions $f(\rho)$ et $g(\rho)$ sont solutions du système

$$f'' - 2\rho f' + \left[\mu - \frac{j(j-1)}{\rho^2}\right] f \mp g = 0,$$

$$g'' - 2\rho g' + \left[\mu - \frac{j(j+1)}{\rho^2}\right] g \mp f = 0,$$

le signe — correspondant à $\lambda > 0$, le signe + à $\lambda < 0$.

Ces équations admettent pour solutions les développements

$$f(\rho) = \rho^j \sum_{s=0,1,\ldots} a_s \rho^s; \qquad g(\rho) = \rho^{j+1} \sum_{s=0,1\ldots} b_s \rho^s,$$

les coefficients a_s et b_s étant déterminés par les relations de récurrence

$$(s+2)(2j+s+1)\,a_{s+2}+[\mu-2(j+s)]\,a_s \mp b_{s-1}=0,$$
$$(s+1)(2j+s+2)\,b_{s+1}+[\mu-2(j+s)]\,b_{s-1}\mp a_s =0.$$

Ces développements se réduisent à des polynomes lorque la relation $\mu-2(j+n)=-1$ (n entier), est satisfaite. On en déduit la condition de quantification de l'énergie

$$\frac{W^2}{c^2}=m_0^2c^2+2\,|gC|\,\hbar(j+n).$$

Quelque soit le signe de gC on obtient donc un spectre discontinu d'états d'énergie pour le corpuscule de spin $\hbar/2$ en interaction avec le potentiel pseudoscalaire $U=Cr$.

ÉLECTRICITÉ. — *Mesure précise de constantes diélectriques complexes de liquides par résonance de tension.* Note (*) de M. **Claude Abgrall**, transmise par M. Eugène Darmois.

Par sa simplicité de principe et de réalisation, le circuit oscillant à résonance de tension se prête à des mesures précises dans une grande gamme de fréquence. Dans la réalisation décrite, on utilise systématiquement les ressources offertes par une cellule cylindrique à électrode mobile, la linéarisation des formules et une discussion du rôle des impédances des connexions.

Le circuit oscillant (schéma de principe, *fig.* 1) est monté en circuit bouchon, en série avec une grande impédance Z, aux bornes d'un générateur de tension V. C comprend la cellule et l'étalon; la mesure de la constante diélectrique, par substitution, est basée sur la propriété bien connue que la valeur C_0 de l'étalon qui assure la résonance est indépendante des pertes R dans les capacités $[1/R=(1/R_0)+(1/R'_0)+(d/\rho)$, $1/R_0$ pour le support des armatures, $(1/R'_0)+(d/\rho)$ pour le liquide, d étant le déplacement de l'électrode mobile].

Les formules classiques du circuit sont mises sous la forme linéaire :

$$C-C_0=\frac{C_0}{Q}\sqrt{\left(\frac{U_m}{U}\right)^2-1}\,; \qquad \frac{C_0}{Q}\neq\frac{rC_0}{L\omega}+\frac{1}{\omega}\left(\frac{1}{R_0}+\frac{1}{R'_0}+\frac{d}{\rho}\right).$$

On note C pour une série d'affaiblissements donnés U/U_m; le tracé de la droite $C\left(\sqrt{(U_m/U)^2-1}\right)$ donne C_0/Q, celui de $C_0/Q\,(d)$ donne ρ.

Pour un liquide polaire, aux pertes diélectriques $[\varepsilon e^{-j\theta}, \operatorname{tg}\theta\neq[(\varepsilon_0-\varepsilon_\infty)/\varepsilon_0](f/f_m)]$ peuvent s'ajouter des pertes par conductibilité ionique σ; on les sépare par le tracé de la relation linéaire en f^2

$$\frac{1}{\rho c}=\frac{4\pi\sigma}{\varepsilon}+2\pi\frac{\varepsilon_0-\varepsilon_\infty}{\varepsilon_0 f_m}f^2 \qquad \left(c=\frac{\Delta C}{\Delta l}\text{ pour la cellule}\right).$$

(*) Séance du 9 décembre 1953.

Particularités du montage. — On s'est efforcé de diminuer les termes correctifs $lc\omega$ et l/R^2 dus aux selfs l des connexions et aux pertes, et d'améliorer la sensibilité

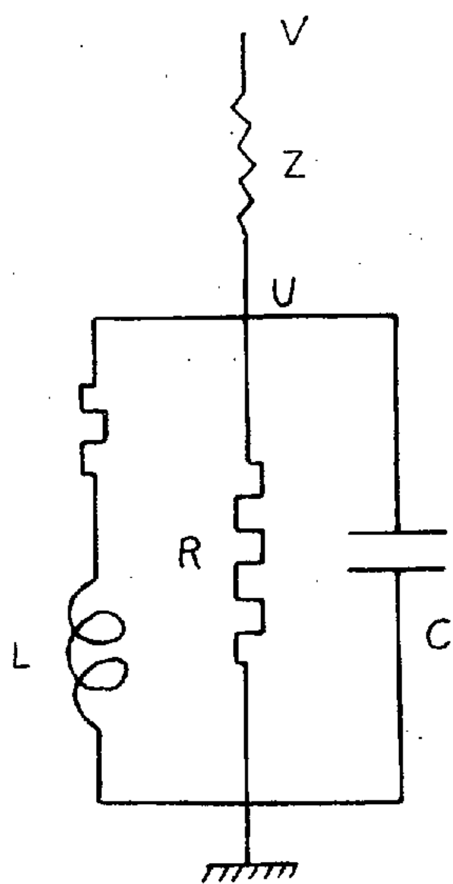


Fig. 1.

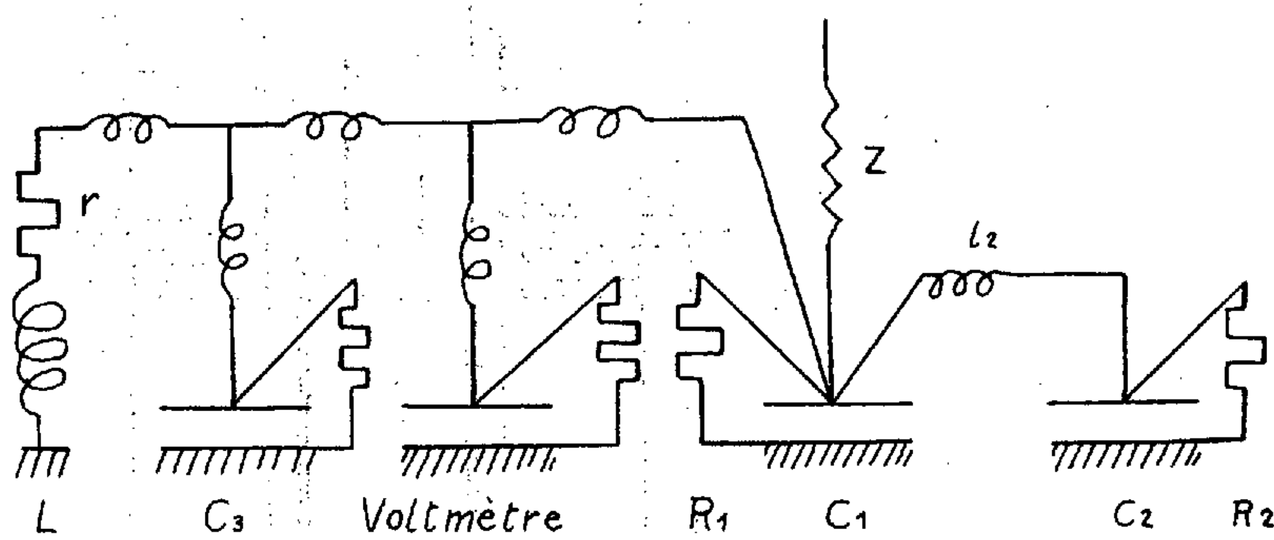


Fig. 2.

1° On annule la self de la connexion de la cellule C_1, en fixant sur son électrode haut potentiel le point de jonction avec Z (c'est le point *hp* du circuit bouchon) et avec l'étalon C_2 (*fig.* 2).

2° On scinde la capacité à air en deux parties C_2 et C_3 à connexions distinctes, l'étalon C_2 ayant la plus petite valeur compatible avec la mesure.

3° Le déplacement de l'électrode de la cellule est décomposé en déplacements $d_1 - d_2$, $d_2 - d_3$, ... pour lesquels on fait une mesure partielle; entre deux mesures partielles, C_2 est ramené à sa valeur initiale par une variation équivalente de C_3; dans $(\Sigma d_{i-1} - d_i)$ les erreurs de lectures intermédiaires s'éliminent.

4° Une solution efficace consisterait à prendre la même électrode haut potentiel pour C_1 et C_2 (*fig.* 3, les déplacements des électrodes mobiles peuvent être mesurés ou repérés à l'aide de vis micrométriques non représentées).

5° Comme on mesure des affaiblissements à fréquence constante, la connexion du voltmètre électronique n'intervient pas.

6° C_0 est déterminé par moyenne de deux valeurs de C_2 de même U, dont la comparaison plus précise est faite par mesure différentielle en augmentant V et déplaçant simultanément le zéro électrique du voltmètre.

7° Le mode de couplage adopté permet d'évaluer facilement son influence : on devrait porter dans les formules $U' = U(1 + U/V)$.

8° Pour de fortes pertes, la sensibilité pourrait être améliorée en désamortissant par un couplage avec une lampe, constant pendant une mesure car il réagit sur C. Par exemple, Blicher [1] s'astreint à comparer des électrolytes

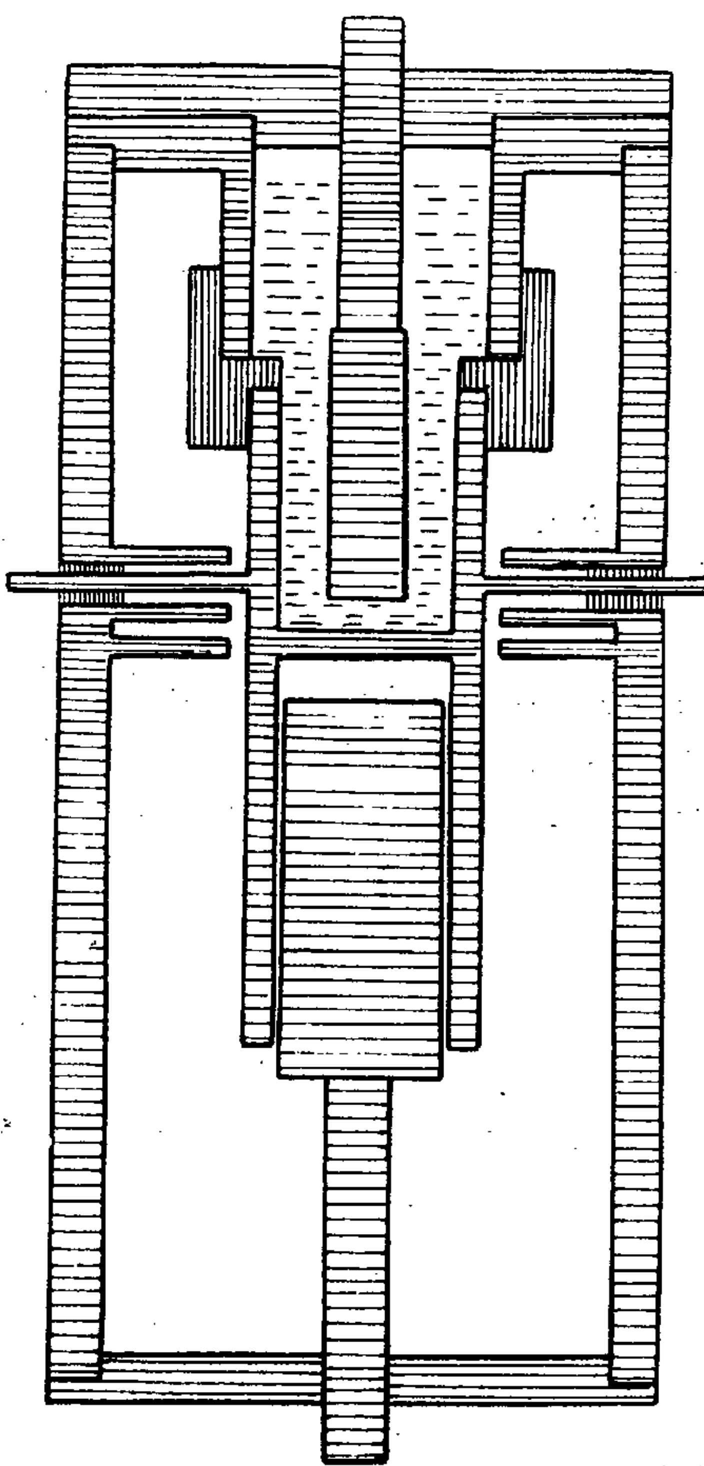


Fig. 3.

de mêmes pertes. Dans notre cas, l'artifice du 3° s'applique, chaque enfoncement partiel de l'électrode étant assez faible pour ne pas trop amortir le circuit qu'on désamortit entre deux mesures partielles.

DIÉLECTRIQUES. — *Complément à la méthode de mesure de la constante diélectrique des gaz dans la bande des hyperfréquences.* Note de MM. **Adriano Gozzini** et **Eliseo Pollaco**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Nous avons décrit une méthode [1] qui permet de mesurer la constante diélectrique de gaz dans la bande des ondes centimétriques.

---

(1) *J. Phys. Rad.*, 8, 1937, p. 505.

En raison de l'instabilité de la fréquence du klystron utilisé dans cette méthode, l'intervalle de temps qui sépare les deux impulsions n'est pas le même pour chaque période de la tension de modulation et par suite l'image de l'impulsion sur l'écran n'est pas stable et il n'est pas possible de mesurer Δt avec une précision supérieure à 5 μs dans les conditions expérimentales utilisées. Pour obtenir une sensibilité plus grande, on réduit la vitesse de la modulation de fréquence, ce qui augmente le Δt causé par une variation donnée de ε (et proportionnellement son indétermination), et l'on mesure $\overline{\Delta t}$, c'est-à-dire la variation de la valeur moyenne de l'intervalle de temps écoulé entre les deux impulsions. Cette grandeur s'obtient en injectant dans un circuit (impulseur 3) les signaux des impulseurs 1 et 2 ([1]). On obtient à la sortie de ce circuit une impulsion rectangulaire à fronts de montée et de descente très raides qui se déclenche à l'arrivée du signal de l'impulseur 1 et se termine à l'arrivée du signal de l'impulseur 2, dont la longueur est ainsi précisément l'intervalle de temps écoulé entre les deux impulsions et qui change à chaque période de la tension de modulation à cause de l'instabilité de la fréquence du klystron. Une échelle de 2.10^4 (échelle 2) à pouvoir de résolution de 0,6 μs ([2]) est reliée à la sortie d'un amplificateur qui est alimenté par un oscillateur piloté par un quartz de 1 MHz. Normalement le fonctionnement de l'amplificateur est bloqué par une forte polarisation négative au 1er étage de sorte qu'aucun signal n'atteint l'échelle. Le signal de l'impulseur 3 débloque l'amplificateur et pendant que celui-ci est débloqué un train d'impulsions séparées par 1 μs parvient à l'échelle qui enregistre leur nombre. Une autre échelle de 2.10^5 (échelle 1) enregistre le nombre d'impulsions issues d'un des impulseurs c'est-à-dire le nombre des périodes de modulation. Le fonctionnement des deux échelles est interrompu ou établi par une commande unique. En divisant le nombre enregistré par l'échelle 2 par celui enregistré par l'échelle 1 on obtient en μs la valeur moyenne de l'intervalle qui sépare les deux impulsions et l'on tire $\overline{\Delta t}$ de la différence des valeurs moyennes obtenues avec la cavité vide et avec la cavité remplie de gaz.

La différence maximum entre les valeurs moyennes ainsi obtenues au cours de nombreuses expériences effectuées avec les cavités vides l'une et l'autre et après des intervalles de temps longs a été de 4 μs avec une vitesse de modulation 5 fois plus petite que celle utilisée dans les expériences avec le synchroscope. Dans ces conditions nous avons obtenu une différence de 2 μs entre la plus petite valeur de la distance moyenne entre les deux impulsions réalisée avec les cavités vides et la plus grande valeur de cette distance obtenue avec la deuxième cavité remplie d'air sec à la

---

([1]) *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 1497.

([2]) C. ELMORE et M. SANDS, *Electronic expérimental techniques*, New-York, p. 224.

pression de 0,2 mmHg. On peut escompter une plus grande sensibilité et une plus grande précision en réduisant l'intervalle de fréquence exploré par le klystron et rendre ainsi possible la stabilisation de chaque fréquence dans cet intervalle [3]. Pour réduire au minimum les instabilités, les tensions du klystron et les polarisations de tous les circuits sont fournies par des batteries, le chauffage de toutes les valves par des accumulateurs et les tensions anodiques par une alimentation hautement stabilisée et à très basse impédance de sortie [4].

MAGNÉTISME. — *Influence des diamètres ioniques des terres rares sur les propriétés ferromagnétiques de leurs ferrites.* Note de M. **Georges Guiot-Guillain**, transmise par M. Louis Néel.

Une fonction particulièrement simple reliant les points de Curie ferromagnétiques des ferrites de terres rares aux diamètres ioniques de celles-ci est mise en évidence; on énonce de plus une hypothèse explicative au sujet du double point de Curie ferromagnétique.

Au cours de deux précédentes Notes [1], nous avons mis en évidence, par l'analyse thermomagnétique, les propriétés ferromagnétiques des ferrites de terres rares, de formule $Fe_2O_3.M_2O_3$, M représentant un métal de terre rare (nous avons également indiqué la préparation de ces composés).

Un groupe, formé du ferrite de lanthane et du ferrite de praséodyme, possède un point de Curie et une forte aimantation thermorémanente.

Un autre groupe, comprenant les ferrites de samarium, de gadolinium, de thulium, d'ytterbium, ainsi que le ferrite d'yttrium, donne des courbes thermomagnétiques sur lesquelles on distingue *deux points de Curie;* celui correspondant à la température la plus basse (nous le désignons par θ_1) n'indique aucune thermorémanence; celui correspondant à la température la plus élevée (désigné par θ_2) s'accompagne, par contre, du phénomène d'aimantation à chaud et peut être ainsi comparé aux points de Curie des ferrites de lanthane et de praséodyme.

Enfin, le troisième groupe comprend les ferrites de néodyme et d'erbium, déjà étudiés, auxquels s'ajoutent maintenant les ferrites d'europium et de dysprosium; ces ferrites, qui feront l'objet d'une prochaine publication, présentent un seul point de Curie et sont dépourvus d'aimantation thermorémanente.

---

(3) G. Raoult et R. Fanguin, *Comptes rendus*, **236**, 1953, p. 1143.

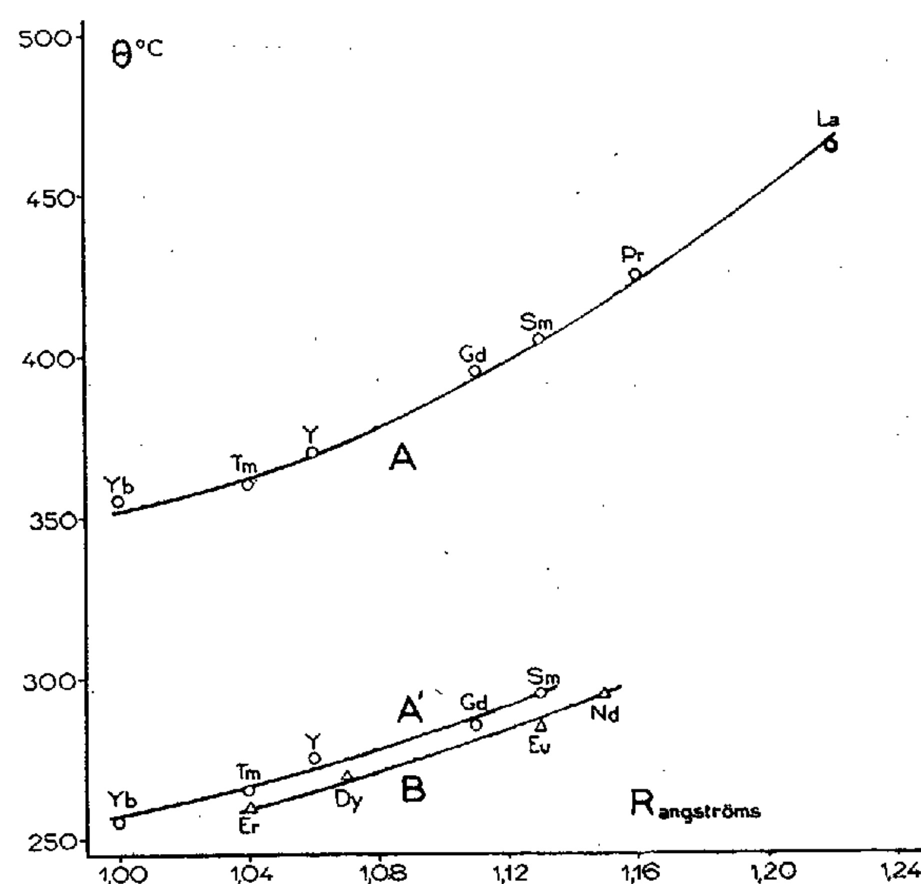
(4) Greenwood, Holdam et Mc Rae, *Electronic instruments*, New-York, 1948.

(1) H. Forestier et G. Guiot-Guillain, *Comptes rendus*, **230**, 1950, p. 1844 et **235**, 1952, p. 48.

Dans le tableau ci-après, sont rassemblées les températures de Curie des onze ferrites que nous avons préparés.

	Groupe I.		Groupe II.			Groupe III.	
				θ_1.	θ_2.		
Fe_2O_3	La_2O_3	465°C	Y_2O_3	275°C	370°C	Nd_2O_3	295°C
	Pr_2O_3	425	Sm_2O_3	295	405	Eu_2O_3	285
	—		Gd_2O_3	285	395	Dy_2O_3	270
	—		Tm_2O_3	265	360	Er_2O_3	260
	—		Yb_2O_3	255	355		

On peut observer déjà que les températures de Curie des ferrites du groupe I, et θ_2 du groupe II, décroissent dans le sens des numéros atomiques croissant (le ferrite d'yttrium mis à part) ou, à un autre point de vue, dans le sens de la contraction lanthanidique; la même observation est applicable aux températures θ_1, ainsi qu'aux points de Curie du groupe III.



La représentation graphique de cette variation, qui nous a paru la plus satisfaisante, conduit à considérer la température de Curie θ comme une fonction du rayon ionique R de l'élément de terre rare; nous obtenons ainsi trois courbes, A, A' et B (*fig.*). Dans ces conditions, l'yttrium vient se placer sur les courbes A et A', entre le thulium et le gadolinium; le lanthane et le praséodyme se placent sur la courbe A, *qui rassemble donc la totalité des points de Curie à thermorémanence.*

La courbe A peut être exprimée, avec une très bonne approximation, par l'équation d'une parabole. Les courbes A' et B ne sont pas définies avec la même certitude, mais leur allure paraît également parabolique.

Nos résultats tendent à établir que les ferrites de terres rares constituent une série, dans laquelle les propriétés ferromagnétiques sont en relation directe avec le diamètre des ions de terres rares (ions associés, par l'intermédiaire d'ions oxygène, à des ions ferriques). Ces résultats mettent en évidence, d'une manière particulièrement nette, l'existence d'une fonction simple reliant les distances interioniques aux propriétés ferromagnétiques; ils rejoignent ainsi d'autres travaux qui ont tenté d'exprimer l'énergie d'interaction ou la température de Curie, en fonction de la distance séparant les couches magnétiques des atomes ([2]).

La coexistence des deux points de Curie θ_1 et θ_2 paraît indiquer l'existence, dans la structure, de deux sites magnétiques indépendants, sites dont l'un est lié à une thermorémanence marquée, conséquence probable d'un champ coercitif élevé ([3]).

La possibilité de cette existence simultanée de deux états ferromagnétiques, dans une même substance, devrait pouvoir s'interpréter selon un modèle analogue à celui proposé par L. Néel dans sa théorie du « ferrimagnétisme » ([4]), et développé par d'autres auteurs ([5]).

ÉLECTROMAGNÉTISME. — *Propagation le long d'un câble diélectrique.* Note de M. **Marc Jouguet**, présentée par M. Louis de Broglie.

On sait que des ondes de types (E_0) et (H_0) sont susceptibles de se propager le long d'un câble diélectrique, cylindrique, de rayon R et de pouvoir inducteur ε, et leurs propriétés sont connues : elles ont toutes une fréquence de coupure f_c et leur vitesse de phase V varie de c à $c/\sqrt{\varepsilon}$, quand f croît de f_c à $+\infty$. La dérivée dV/df est d'ailleurs nulle pour $f=f_c$.

En plus de ces ondes, il en existe qui ont la symétrie de répétition d'ordre m autour du câble. Elles sont de type mixte. On les désignera par $(EH)_m$. A chaque valeur de m, correspondent deux séries infinies d'ondes qu'on appellera $(EH)'_{m,n}$ et $(EH)''_{m,n}$.

1° *Ondes* $(EH)''_{m,n}$; n est un entier *positif* quelconque. Les fréquences de coupure sont

$$f''_c = \frac{c\,u_{m,n}}{2\pi R\sqrt{\varepsilon - 1}},$$

où $u_{m,n}$ est le $n^{\text{ième}}$ zéro non nul de J_m (fonction de Bessel d'ordre m).

([2]) L. Néel, *Ann. Physique*, 11e série, **5**, 1936, p. 232 et **8**, 1937, p. 237; A. Meyer et P. Taglang, *J. Phys. Rad.*, **12**, 1951, p. 63 S.

([3]) H. Forestier, *Comptes rendus*, **201**, 1935, p. 45; L. Néel, *Ann. Physique*, 12e série, **4**, 1949, p. 249.

([4]) *Ann. Physique*, 12e série, **3**, 1948, p. 137.

([5]) Y. Yafet et C. Kittel, *Phys. Rev.*, **87**, 1952, p. 290.

2° *Ondes* $(EH)'_{m,n}$; n est un entier quelconque, *positif* ou *nul*. Les fréquences de coupure sont

$$f'_c = \frac{c\gamma_{m,n}}{2\pi R\sqrt{\varepsilon - 1}}.$$

a. Pour $m \neq 1$, $\gamma_{m,n}$, $(n+1)^{\text{ième}}$ racine d'une équation transcendante où figurent J_m et sa dérivée J'_m, est voisine du $(n+1)^{\text{ième}}$ zéro non nul de J'_m et nettement inférieure à $u_{m,n+1}$.

b. Pour $m = 1$, $\gamma_{1,n} = u_{1,n}$, de sorte que, pour $n \neq 0$, les fréquences de coupure sont les mêmes que celles des ondes $(EH)''_{1,n}$. En outre, $\gamma_{1,0} = 0$, de sorte que *l'onde* $(EH)'_{1,0}$ *n'a pas de fréquence de coupure*. Si la fréquence n'est pas très élevée, cette onde est pratiquement localisée à très grande distance du câble et ne présente pas d'intérêt. Mais, quand la longueur d'onde n'est pas trop supérieure à R, l'onde peut être localisée assez près du câble et elle a une structure peu différente de celle d'une onde polarisée, propagée par un « câble hertzien ». Seulement, tandis que le faisceau d'un tel câble est toujours plus ou moins divergent, l'onde $(EH)'_{1,0}$ est parfaitement cylindrique. Cette propriété offre peut être des possibilités d'applications.

La vitesse de phase des ondes $(EH)_m$ décroît de c à $c/\sqrt{\varepsilon}$ quand f croît de f_c à $+\infty$. Mais, au voisinage de f_c, la décroissance est plus rapide que pour (E_0) et (H_0). C'est seulement pour $(EH)'_{1,0}$ que dV/df est nulle pour $f = f_c$.

L'affaiblissement dépend uniquement de l'angle de pertes φ. Pour l'onde $(EH)'_{1,0}$, on trouve, à condition de supposer la longueur d'onde nettement supérieure à R,

$$\gamma = \frac{1}{R^2} \frac{2\varepsilon}{\sqrt{\varepsilon - 1}} \frac{k_z^2 - k^2}{(k^2\varepsilon - k_z^2)^{\frac{3}{2}}} \varphi$$

$(k = 2\pi f/c,\ k_z = 2\pi f/V)$. Les applications numériques donnent des valeurs extrêmement faibles, ce qui correspond au fait que l'onde est à peu près entièrement localisée en dehors du câble.

ÉLECTROMAGNÉTISME. — *Couplage et conditions de réflexion des ondes électromagnétiques ordinaire et extraordinaire dans un plasma inhomogène et anisotrope (ionosphère).* Note de MM. **Raymond Jancel** et **Théo Kahan**, présentée par M. Louis de Broglie.

L'objet de cette Note est de résumer l'analyse des conditions de couplage et de réflexion des ondes électromagnétiques ordinaire et extraordinaire dans un plasma inhomogène (à faible gradient d'indice de réfraction) et anisotrope (présence d'un champ magnétique $\vec{H}_0$) et de mettre en évidence le phénomène de triple décomposition.

1. Le plasma étant caractérisé par un tenseur diélectrique $\varepsilon_{\mu\nu}$ [1] fonction de z (altitude) uniquement par l'intermédiaire de la densité électronique $n_2(z)$, la résolution des équations de propagation, dans le cas où la normale à l'onde se confond avec Oz et où les champs sont des expressions de la forme $\vec{F} = \vec{F}(z)e^{i\omega t}$, conduit au système suivant (avec $D_z = 0$) :

$$(1) \qquad \frac{d^2 E_x}{dz^2} + \frac{\omega^2}{c^2}\left(\frac{\varepsilon_{xx}^2 + \varepsilon_{xz}^2}{\varepsilon_{xx}} E_x + \varepsilon_{xy} E_y\right) = 0,$$

$$(2) \qquad \frac{d^2 E_y}{dz^2} + \frac{\omega^2}{c^2}(-\varepsilon_{xy} E_x + \varepsilon_{yy} E_y) = 0;$$

$\varepsilon_{xy} = \varepsilon_{II}\cos\varphi$ représente le couplage entre les composantes E_x et E_y de l'onde (φ étant l'angle entre $\vec{H}_0$ et Oz). Pour la propagation transversale, $\varphi = (\pi/2)$ ($\varepsilon_{xy} = 0$), on a deux ondes distinctes polarisées à angle droit, se propageant avec des vitesses de phase distinctes : ce sont les rayons ordinaire et extraordinaire. Pour $\varphi \neq (\pi/2)$, ($\varepsilon_{xy} \neq 0$), il y a couplage entre ces deux modes [2].

2. Pour résoudre (1) et (2) dans le cas général on est conduit à prendre pour $\vec{E}(z)$, (si l'indice de réfraction a un faible gradient), les solutions de la première approximation B. K. W. sous la forme

$$(3) \qquad \vec{E}(z) = \vec{A} S'^{-\frac{1}{2}} \exp[2\pi i S].$$

En portant dans (1) et (2), on obtient deux équations linéaires et homogènes en E_x et E_y, dont la condition de compatibilité donne, en posant $W = S'$ et $\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy} = \varepsilon_I$,

$$(4) \qquad 16\pi^4 W^4 - \frac{4\pi^2\omega^2}{c^2} W^2\left(\frac{2\varepsilon_I^2 + \varepsilon_{II}^2 \sin^2\varphi}{\varepsilon_I}\right) + \frac{\omega^4}{c^4}(\varepsilon_I^2 + \varepsilon_{II}^2) = 0;$$

d'où

$$(5) \qquad W^2 = \frac{\omega^2}{4\pi^2 c^2} Y^2 = \frac{\omega^2}{4\pi^2 c^2}\left[\frac{2\varepsilon_I^2 + \varepsilon_{II}^2 \sin^2\varphi \pm \sqrt{\varepsilon_{II}^4 \sin^4\varphi - 4\varepsilon_I^2 \varepsilon_{II}^2 \cos^2\varphi}}{2\varepsilon_I}\right].$$

On a donc affaire à deux ondes dont les vitesses de phase sont distinctes et qui correspondent aux rayons ordinaire et extraordinaire des milieux homogènes, avec un indice Y (avec $\omega_H < 0$, le rayon extraordinaire correspond au signe — et le rayon ordinaire au signe + devant le radical) [2].

3. *Conditions de réflexion et triple décomposition.* — L'indépendance de la propagation des ondes ordinaire et extraordinaire n'est garantie que loin des

---

[1] R. Jancel et T. Kahan, *Comptes rendus*, **236**, 1953, p. 788, 1478 et 2045; *J. Phys. Rad.*, **14**, 1953, p. 533.

[2] R. Jancel et T. Kahan, *J. Phys. Rad.*, **15**, janvier 1954, p. 26.

points critiques de S′ (ou de Y) et l'étude des conditions de réflexion se ramène [3] à celle de la surface de Riemann à quatre feuillets (Y^{I}, Y^{II}, Y^{III} et Y^{IV}) [4] attachée à la fonction algébrique

$$(6)\quad Y = f(Z) = \pm\sqrt{\frac{2(1-Z\varepsilon'_{I})^2 + Z^2\varepsilon'^2_{II}\sin^2\varphi \pm \sqrt{Z^4\varepsilon'^4_{II}\sin^4\varphi - 4(1-Z\varepsilon'_{I})^2 Z^2\varepsilon'^2_{II}\cos^2\varphi}}{2(1-Z\varepsilon'_{I})}}$$

où l'on a posé

$$1 - Z\varepsilon'_{I} = \varepsilon_{I}, \qquad Z\varepsilon'_{II} = \varepsilon_{II} \qquad \text{et} \qquad Z = \Omega^2 = \frac{4\pi n_2(z)\, e_2^2}{m_2}.$$

La fonction Y a six points de ramification qui échangent ainsi ses diverses déterminations :

$$Z_0 \text{ et } Z_\infty \begin{Bmatrix} \text{I} & \text{II} & \text{III} & \text{IV} \\ \text{II} & \text{I} & \text{IV} & \text{III} \end{Bmatrix}, \quad Z_1 \text{ et } Z_2 \begin{Bmatrix} \text{I} & \text{II} & \text{III} & \text{IV} \\ \text{I} & \text{II} & \text{IV} & \text{III} \end{Bmatrix} \quad \text{et} \quad Z_3, Z_4 \begin{Bmatrix} \text{I} & \text{II} & \text{III} & \text{IV} \\ \text{III} & \text{IV} & \text{I} & \text{II} \end{Bmatrix}.$$

Z_0, Z_1 et Z_2 sont les racines de Y, Z_3 et Z_4 celles de $Z^2\varepsilon'^2_{II}\sin^4\varphi - 4(1-Z\varepsilon'_{I})^2\cos^2\varphi$. Les pôles de Y sont Z_0 dans les feuillets (III) et (IV) et Z_∞ dans les quatre feuillets.

Dans le cas de fréquence de choc $\nu \ll \omega$, les approximations sur $\varepsilon_{\mu\nu}$ [2] montrent que Z_1, Z_0 et Z_2 sont réels et positifs (si $\omega > |\omega_H|$) et que Z_3 et Z_4 sont complexes conjugués, leur partie réelle $\to Z_0$ et leur partie imaginaire $\to 0$, lorsque $\varphi \to 0$.

Lorsque $\varphi \neq 0$, les divers chemins d'intégration sur les quatre feuillets mettent en évidence :

a. deux rayons réfléchis sans atténuation; l'un réfléchi en Z_1 rayon extraordinaire (*e*), l'autre en Z_0 rayon ordinaire (o) — (Z_1 et Z_0 correspondent aux fréquences critiques);

b. un troisième rayon (*z*) qui correspond au couplage o-*e*-o et qui subit deux atténuations dues au chemin d'intégration entourant les points de ramification Z_3 et Z_4. Ce rayon (*z*) a une fréquence critique correspondant à Z_2. L'intégrale $\int Y\,dz$ prise le long d'un chemin entourant Z_3 et Z_4 donne naissance à une atténuation et son évaluation montre que celle-ci est en général très grande, sauf si φ est petit : d'où le caractère exceptionnel du rayon (*z*).

Lorsque $\varphi = 0$ (propagation longitudinale), les deux paires de feuillets (I, II) (III, IV) sont complètement séparées et on observe seulement une double décomposition avec des fréquences critiques correspondant à Z_1 et Z_2.

---

[3] T. L. ECKERSLEY, *Proc. Phys. Soc.*, 63, n° 361 B, p. 49.

[4] Y^{I} correspond aux signes (+, +), Y^{II} à (−, +), Y^{III} à (+, −) et Y^{IV} de (−, −) dans l'expression (6).

ÉLECTRONIQUE. — *Fréquences et puissance des ondes rayonnées dans un ondulateur magnétique*. Note (*) de MM. **René Combe** et **Marc Feix**, présentée par M. Louis de Broglie.

L'application du calcul rigoureux de la trajectoire d'un électron dans un ondulateur destiné à produire des ondes millimétriques [1] conduit à donner à ce dernier des dimensions très différentes de celles que fournirait le calcul approché classique. Les puissances totales émises restent cependant du même ordre.

Nous avons vu [1] que dans un système animé d'une vitesse égale à la vitesse moyenne $\overline{\beta}c$ de l'électron, ce dernier décrit une orbite fermée et périodique. Si dans ce système, que nous appelons (S′), la période est T′, l'onde électromagnétique émise sera une superposition d'ondes monochromatiques de pulsations : $\omega' = 2\pi n/T'$ $(n = 1, 2, 3, \ldots)$.

Dans le système (S) du laboratoire, ces ondes seront vues avec les pulsations $\omega = \omega'\sqrt{1-\overline{\beta}^2}/(1-\overline{\beta}\cos\theta)$, θ étant l'angle entre l'axe Ox et la direction où l'on reçoit le rayonnement; nous nous intéressons surtout au cas $\theta = 0$ donc $\omega = \omega'\sqrt{1-\overline{\beta}^2}/(1-\overline{\beta})$.

Or si la pulsation de l'électron dans le système (S) est η, dans le système (S′) elle est :

$$\omega' = \frac{\eta}{\sqrt{1-\overline{\beta}^2}}, \qquad \text{avec} \quad \eta = \frac{2\pi}{l}\overline{\beta}c. \tag{1}$$

Donc

$$\omega = \frac{2\pi c\overline{\beta}}{l(1-\overline{\beta})} \tag{2}$$

et

$$\lambda = l\,\frac{1-\overline{\beta}}{\overline{\beta}} \qquad \text{pour} \quad n = 1. \tag{3}$$

Cette première formule donne la relation entre l et la longueur d'onde fondamentale obtenue en avant de l'électron. Il existe en plus les harmoniques λ/n. Nous calculons ensuite la puissance rayonnée; l'expression de la puissance rayonnée sur chaque harmonique est complexe mais la puissance totale est facile à obtenir directement dans le système (S).

(*) Séance du 9 décembre 1953.

(1) *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 1318; les notations et les unités sont les mêmes dans les deux Notes.

C'est [2]

(4) $$-\frac{dW}{dt}=\frac{e^2}{6\pi\varepsilon_0 c^3}\,\frac{\vec{\dot{v}}^2-\left(\frac{\vec{v}}{c}\wedge\vec{\dot{v}}\right)^2}{(1-\beta^2)^3},$$

$\vec{\dot{v}}$, vecteur accélération; W, énergie cinétique des électrons.

Dans le cas de l'ondulateur à champ magnétique transversal

(5) $$-\frac{dW}{dt}=\frac{e^2}{6\pi\varepsilon_0 c^3}\,\frac{\dot{v}^2}{(1-\beta^2)^2}\qquad\text{et}\qquad \dot{v}=\frac{e\beta\sqrt{1-\beta^2}\,B\cos\gamma x}{m},$$

donc

(6) $$-\frac{dW}{dt}=\frac{e^4B^2}{6\pi c m^2\varepsilon_0}\,\frac{\beta^2}{1-\beta^2}\cos^2\gamma x.$$

Il faut faire la moyenne sur le temps, x et t étant liés par la relation $\sin\gamma x=sn(\gamma\beta ct,\,k)$. On trouve

(7) $$\overline{\cos^2\gamma x}=1+\frac{E(k)-K(k)}{k^2K(k)},$$

K et E, intégrales elliptiques complètes de première et deuxième espèces.

Dans un ondulateur de longueur L l'électron reste pendant le temps $(L/\beta c)=(2KL/\pi\beta c)$; l'énergie totale rayonnée par un électron est

(8) $$-\frac{\Delta W}{L}=\frac{e^4B^2}{12\pi m^2c^2\varepsilon_0}\left[\left(1+\frac{E(k)-K(k)}{k^2K(k)}\right)\frac{4}{\pi}K(k)\right]\frac{\beta}{1-\beta^2}.$$

On s'intéresse plutôt à la puissance fournie par unité de courant et par unité de longueur de l'ondulateur, les électrons étant supposés rayonner sans cohérence de phase. C'est $P/IL=-\Delta W/eL$.

On peut mettre ces relations sous une forme commodément exploitable en prenant k comme variable indépendante et W comme paramètre. On a :

(9) $$\frac{\lambda}{l}=\frac{1-\beta}{\beta}=f(k,\,W)$$

en tenant compte de la relation $Bl=2\pi m\beta ck/e\sqrt{1-\beta^2}$ on peut écrire :

(10) $$B\lambda=Bl\frac{\lambda}{l}=g(k,\,W),$$

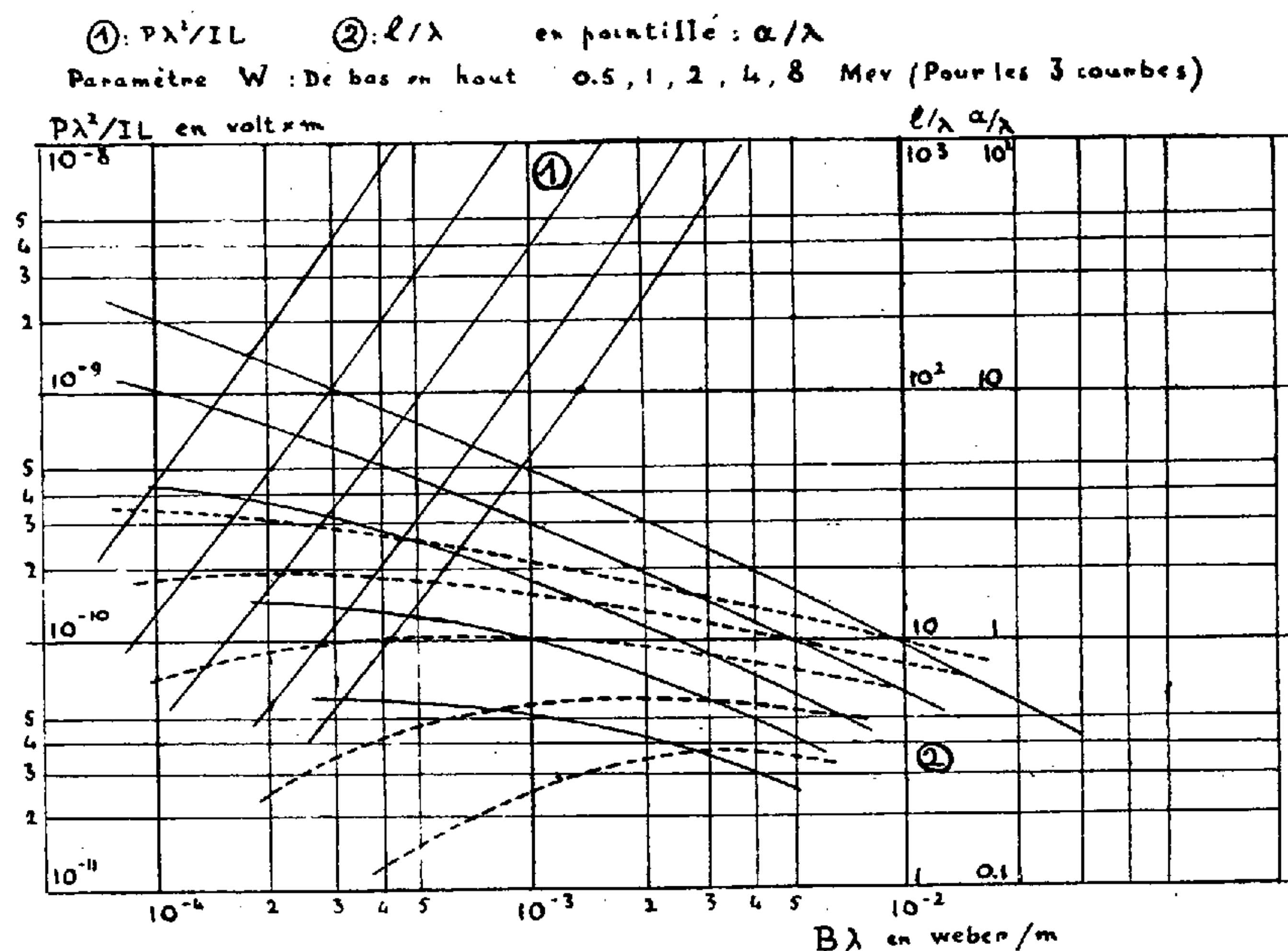
(11) $$\frac{P\lambda^2}{iL}=h(k,\,W),$$

(12) $$\frac{a}{\lambda}=\frac{a}{l}\,\frac{l}{\lambda}=\frac{1}{4\pi}\left(\text{Log}\frac{1+k}{1-k}\right)\frac{l}{\lambda}=j(k,\,W)$$

f, g, h, j, sont des fonctions de la seule variable k (W étant le paramètre).

([2]) R. Becker, *Théorie des électrons.*

On peut alors éliminer k et tracer les courbes l/λ, a/λ, et $P\lambda^2/IL$ en fonction de $B\lambda$. Le paramètre est l'énergie cinétique des électrons, λ est la longueur d'onde à obtenir. On donne ci-dessous ces courbes avec les valeurs suivantes de l'énergie, intéressantes dans la gamme des ondes millimétriques : 0,5; 1; 2; 4; 8 MeV.



ÉLECTRONIQUE. — *Sur certaines propriétés d'un signal de « multiplex » à impulsions de signes alternés.* Note de M. **Louis Le Blan**, présentée par M. Louis Leprince-Ringuet.

Dans le cas du problème de la transmission de deux informations S_1 et S_2 toujours positives, et couvrant chacune au maximum la bande $(0, F_0)$, la formation d'un signal de « multiplex » à deux voies, à impulsions modulées en amplitude, est généralement décrite au moyen d'un sondage de S_1 et S_2 par deux suites d'impulsions entrelacées de mêmes signes. L'emploi pour S_1, par exemple, d'impulsions positives, et pour S_2, d'impulsions négatives, fournit un signal Σ_0 permettant, à la réception, une séparation des quantités S_1 et S_2 sans l'intervention d'une onde pilote de sondage. Une telle séparation est alors moins rigoureuse, mais beaucoup plus simple. Σ_0 sera formé à partir des produits :

$$(1)\qquad P_1 = \frac{1}{2} S_1 [1 + 2\cos 4\pi F_0 t] \qquad \text{et} \qquad P_2 = \frac{1}{2} S_2 [1 - 2\cos 4\pi F_0 t]$$

qui traversent un filtre passe-bas limitant la bande à la fréquence $2F_0$, et présentant sur cette fréquence un gain de 0,5. On effectuera ensuite, par exemple,

l'opération

(2) $$\Sigma_0 = [P_1]_{2F_0} - [P_2]_{2F_0},$$

où l'indice $2F_0$ indique la limitation de bande. Le signal Σ_0, représenté figure 1, est égal à S_1 pour la suite des temps

(3) $$t = k\frac{T_0}{2}, \qquad k \text{ entier}, \qquad T_0 = \frac{1}{F_0}$$

et à $-S_2$ pour la suite

(4) $$t = \left[k + \frac{1}{2}\right]\frac{T_0}{2}.$$

Ces propriétés sont encore valables si les bandes occupées par S_1 et S_2 sont seulement astreintes à ne pas sortir de l'intervalle $(0, 2F_0)$. Dans ce cas, la méthode classique de restitution, à la réception, de S_1 et S_2, par sondage au moyen d'une onde pilote, fournirait des signaux corrects mais à caractère séquentiel. Ceci est acceptable si S_1 et S_2 ont un caractère périodique, comme c'est le cas en télévision. La considération de produits tels que P_1, dans le cas où S_1 couvre la bande $(0, 2F_0)$ semble avoir été introduite dans l'étude de reproductions d'images avec « entrelacements de points » [1].

Les maxima de Σ_0 sont obtenus pour des valeurs du temps données par (3) si S_1 et S_2 sont simultanément des constantes. Dans le cas contraire, ils sont obtenus pour des temps un peu différents, et la valeur correspondante de Σ_0 diffère de la valeur simultanée de S_1 d'une quantité pouvant atteindre 21 % de la valeur maximum de $S_1 + S_2$. Les mêmes propriétés sont valables pour les minima, en échangeant les rôles de S_1 et S_2. Pour les valeurs du temps autres que (3) ou (4), Σ_0 dépend à la fois de S_1 et S_2.

Les procédés de réception sans onde pilote décrits ci-après sont fondés sur le fait que, grâce aux propriétés décrites, on peut considérer en première approximation que l'énergie correspondant à la transmission de la partie positive de Σ_0 est essentiellement consacrée à S_1, S_2 correspondant de même à la partie négative, d'où l'idée de séparer Σ_0 en deux signaux R_1 et R_2, l'un étant sa partie positive et l'autre sa partie négative [2]. La figure 2 représente R_1.

Un procédé d'utilisation de R_1, par exemple, consiste à déterminer les instants des crêtes et à sonder le signal aux instants considérés. On obtient alors exactement S_1 en régime permanent. En régime variable, on obtient S_1, affecté d'un terme perturbateur qui est en partie dû à un phénomène de « diaphonie », et qui peut atteindre 21 % du maximum de $S_1 + S_2$.

Une autre utilisation de R_1 consiste à appliquer directement ce signal à un

---

(1) WILSON BOOTHROYD *Electronics*, 22, n° 12, déc. 1949, p. 88.

(2) L'idée de l'utilisation du signal Σ_0 et du mode de séparation actuel nous a été communiquée par MM. Haantjess et Teer, qui préparent une publication sur ce sujet.

récepteur linéaire, mais cependant doué d'une certaine inertie, de telle sorte que la mesure instantanée de R_1 puisse être prise comme la valeur moyenne de

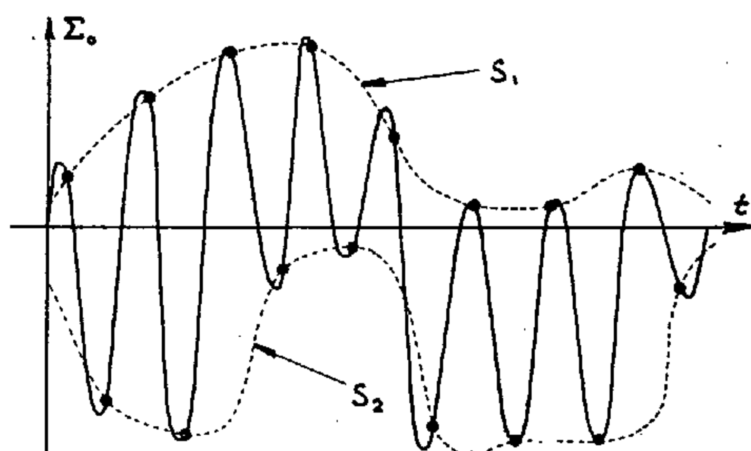


Fig. 1.

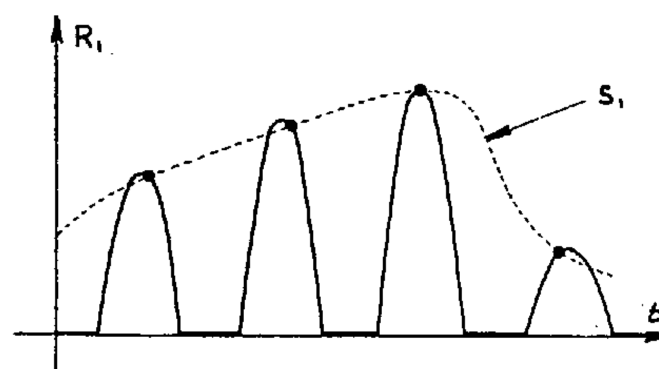


Fig. 2.

ce signal pendant une période $T_0/2$. Le calcul montre alors que, abstraction faite du caractère éventuellement séquentiel du signal ainsi obtenu, on a

$$R_1 = S_1[1 + D] \tag{5}$$

D est un coefficient de pure « diaphonie » de S_2 sur S_1, en régime permanent, et fonction seulement de S_2/S_1. En régime variable, D se complique, tout en conservant le même ordre de grandeur. On obtient en régime permanent, $D = -0{,}36$ pour $S_2 = S_1$, $D = -0{,}25$ pour $S_1 = S_1/2$, $D = -0{,}19$ pour $S_2 = S_1/3$ et D tend vers zéro avec S_2/S_1.

En général, les procédés de réception, décrits ici, ne seront utilisables qu'accompagnés de procédés de correction de la diaphonie. Nous avons étudié de tels procédés susceptibles d'abaisser le taux de diaphonie, mais ils ne font pas l'objet de cette communication.

DIFFRACTION ÉLECTRONIQUE. — *Application de la microdiffraction électronique à l'étude des transformations de phases des alliages* Al-Cu. Note de MM. **Noboru Takahashi** et **Charles Fert**, présentée par M. Gaston Dupouy.

La « microdiffraction » appliquée à un film d'alliage Al-Cu obtenu par évaporation et diffusion permet de suivre les transformations de phases de cet alliage à l'état monocristallin. Application à la transformation Cu Al→Cu_9Al_4.

Nous avons montré récemment qu'on peut suivre les transformations de phases des alliages Al-Cu, à l'état de gros grains orientés de l'ordre de plusieurs microns, en chauffant un film composite dans un diffractographe [1]. Ce film est préparé en condensant sous vide les deux métaux, l'un après l'autre, sur un support de collodion. Mais il est assez difficile en général, d'obtenir un bon

(1) N. Takahashi et J.-J. Trillat, *Comptes rendus*, **237**, 1953, p. 1246.

diagramme de monocristal avec un diffractographe ordinaire, dans lequel le diamètre du faisceau d'électrons au niveau de l'objet est de l'ordre de 10 à 100 μ.

Le microscope électronique à trois lentilles permet d'obtenir un diagramme de diffraction d'une région de l'échantillon, choisie sur l'image et isolée par un diaphragme de sélection, en réglant le courant de la lentille intermédiaire. On peut isoler ainsi une plage de 1 μ de diamètre, et examiner le diagramme de diffraction d'un élément monocristallin de cette dimension dans un film d'alliage.

Nous avons appliqué cette méthode aux alliages Al — Cu préparés dans les conditions ci-dessus. Pour suivre les transformations de phases, nous avons employé une quantité de cuivre beaucoup plus grande que celle d'aluminium, et la diffusion Cu→Al a lieu plus facilement. Par exemple, en chauffant le film (Al + Cu) sous vide, il apparaît d'abord la phase θ ($CuAl_2$) ; à 500° elle se transforme en CuAl. Quelquefois, CuAl, $CuAl_2$, Cu_9Al_4, existent simultanément.

Dans un tel film, après chauffage, la transformation continue à la température ambiante, jusqu'à la dernière phase correspondant à la composition de l'alliage. Après deux mois, la phase $CuAl_2$ qui se trouve seulement dans le domaine du diagramme d'équilibre correspondant à moins de 54 % de Cu, disparaît.

Toutes les transformations ont lieu par diffusion. Selon les plages de l'échantillon, l'évolution de la cristallisation n'est pas toujours la même, et la phase qui apparaît varie d'une région à l'autre. Ce fait est montré très clairement par microdiffraction, en déplaçant le diaphragme sélecteur.

Cette circonstance nous a permis d'étudier la transformation de CuAl en Cu_9Al_4 et l'orientation relative de ces cristaux.

La figure 1 montre le diagramme de la phase CuAl ainsi observé. On peut y reconnaître une surstructure du type CsCl (maille cubique $a = 2,90$ Å). La figure 2 représente une autre plage du même échantillon, où coexistent les diagrammes de CuAl et Cu_9Al_4. L'orientation relative la plus fréquente entre ces deux cristaux est

(1) **(100)** CuAl, **(100)** Cu_9Al_4 et **[001]** CuAl, **[001]** Cu_9Al_4

Une autre orientation relative apparaît aussi quelquefois (*fig.* 3) :

(2) **(110)** CuAl. **(114)** Cu_9Al_4 et **[$\bar{1}$10]** CuAl, **[$\bar{1}$10]** Cu_9Al_4

Ces deux orientations sont équivalentes au point de vue épitaxie. Le mécanisme de la première transformation est identique au mécanisme proposé par Bradley et Thewlis ([2]) pour la formation de Cu_5Zn_8 qui est aussi connu

([2]) *Proc. Roy. Soc.*, A **112**, 1926, p. 678.

comme avant une structure γ [3] et la structure de Cu_9Al_4 est discutée en détail par le même auteur [4].



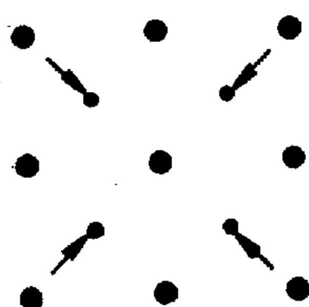


Fig. 1.



Fig. 2.

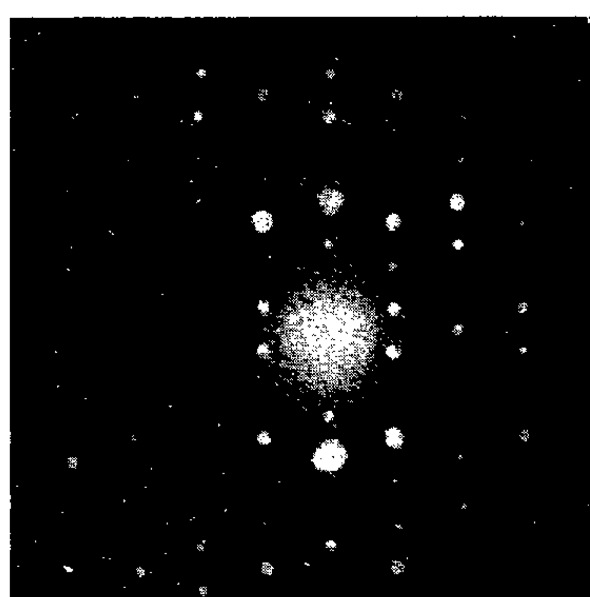


Fig. 3.



Fig. 4.

Fig. 1 : Cu Al. — *à gauche :* diagramme de diffraction électronique; *à droite :* schéma (les taches de surstructure sont indiquées par des flèches).

Fig. 2 : $CuAl + Cu_9Al_4$. — Orientation (1).

Fig. 3 : $CuAl + Cu_9Al_4$. — Orientation (2).

Fig. 4. — Microscopie électronique du film composite (× 10 000).

Ainsi, la diffraction électronique permet de conclure que le film composite étudié n'est pas homogène d'un point à l'autre ; ceci est confirmé par l'examen en microscopie électronique (*fig.* 4).

---

(3) A. Taylor, *An Introduction to X ray Metallography*, London, 1949, p. 167.
(4) A. G. Bradley, *Phil. Mag.*, 6, 1928, p. 878.

ÉLECTROTECHNIQUE. — *Sur l'influence de l'enroulement amortisseur lors du court-circuit triphasé d'une machine synchrone.* Note (*) de
MM. **Max Teissié-Solier, Jean Lagasse** et **Gérard Lesbordes**,
transmise par M. Charles Camichel.

Les auteurs présentent une interprétation nouvelle des phénomènes transitoires consécutifs à la mise en court-circuit des machines synchrones.

Quand on veut traduire l'influence d'un circuit amortisseur sur le courant transitoire de court-circuit triphasé d'une machine synchrone on fait généralement intervenir deux inductances des fuites totales, l'une dite subtransitoire, l'autre dite transitoire. On tient compte également de la résistance de l'amortisseur rapportée à l'inducteur, que l'on considère en série avec l'enroulement inducteur dans le phénomène subtransitoire et en parallèle avec ce même enroulement dans le phénomène transitoire.

Or, il apparaît possible d'étudier le phénomène général du court-circuit en ne faisant intervenir que l'inductance des fuites totales entre induit inducteur et amortisseur qui seule est parfaitement définie.

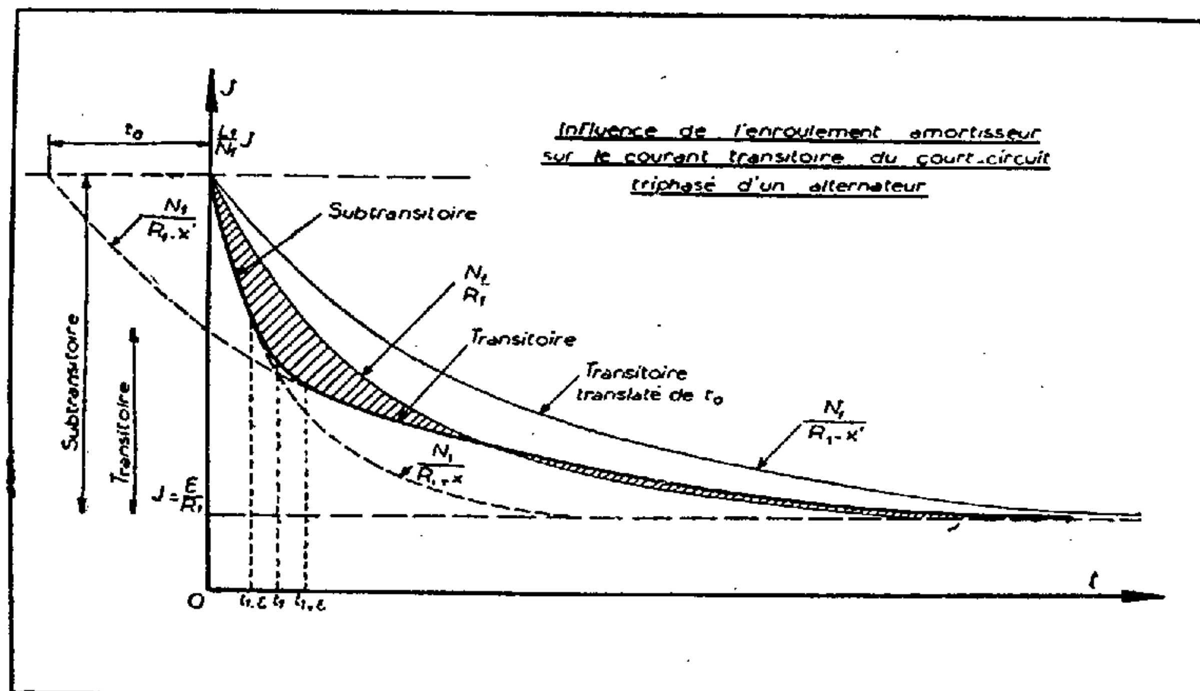
En effet, la composante périodique du courant de court-circuit dans l'induit est à tout instant proportionnelle au courant continu dans l'inducteur, le coefficient de proportionnalité étant la pente de la caractéristique en court-circuit. L'étude de la variation du courant de court-circuit dans l'induit peut donc être ramenée à celle du régime libre du courant de l'inducteur.

Tenant compte de cette remarque, nous avons étudié les constantes de temps des phénomènes transitoires de l'inducteur lorsque l'induit est en court-circuit. Nous avons pu montrer qu'il était possible d'exprimer ces constantes de temps en faisant intervenir une seule inductance des fuites totales des trois enroulements : inducteur, induit et amortisseur; ces fuites étant ramenées à l'inducteur conduisent à une inductance N_1 et ramenées à l'induit à une inductance N_2. C'est ainsi qu'à la période substransitoire correspond une constante de temps très courte de valeur $N_1/(R_1+x)$ qui précipite le phénomène tandis qu'à la période transitoire qui se trouve en quelque sorte décalée en avant d'un temps t_0, ainsi qu'il est représenté sur la figure, correspond une constante de temps plus grande de valeur $N_1/(R_1-x')$, R_1 étant la résistance de l'inducteur; x et x' les résistances en série ou en parallèle avec cet inducteur, respectivement dans les phénomènes subtransitoire et transitoire.

L'inductance que l'on définit habituellement par extrapolation du phénomène transitoire, si elle facilite les études des problèmes de stabilité, n'apparaît pas cependant comme présentant une signification précise. Sa détermination fait,

(*) Séance du 9 décembre 1953.

en effet, intervenir une extrapolation qui pour l'origine du phénomène transitoire conduit à une valeur du courant dans l'inducteur ou dans l'induit qui ne peut jamais réellement exister.



De plus, pour exprimer le courant transitoire de court-circuit, on n'a plus à considérer que l'inductance des fuites totales N_2, ce qui permet d'écrire

$$I = \frac{E}{N_2\omega + K\alpha}\left[1 + \frac{K\alpha}{N_2\omega}e^{-\frac{R_x}{N_1}t}\right],$$

α étant le coefficient d'équivalence, K la pente de la caractéristique vide et R_x la résistance correspondant à la portion d'exponentielle envisagée transitoire ou subtransitoire.

Dans l'étude des problèmes de stabilité, on se trouve donc en présence de deux méthodes d'investigation :

Celle proposée ci-dessus qui n'utilise qu'une seule inductance et deux résistances différentes dans l'expression de la constante de temps, et celle qui, de plus, fait appel à l'inductance transitoire, qui apparaît comme étant mal définie.

Il semble d'ailleurs normal, de faire intervenir à la fois l'influence de l'amortisseur dans le terme relatif à la résistance et dans celui relatif à l'inductance.

OPTIQUE. — *Transparence dans l'ultraviolet lointain d'échantillons de quartz fondus au four solaire, en différentes atmosphères.* Note (*) de M. **Marc Foëx** et Mme **Andrée Johannin-Gilles**, transmise par M. Eugène Darmois.

On sait que la transparence du verre de silice dans l'ultraviolet lointain est fortement liée à la pureté des produits utilisés (1), (2), (3). Il nous a donc paru

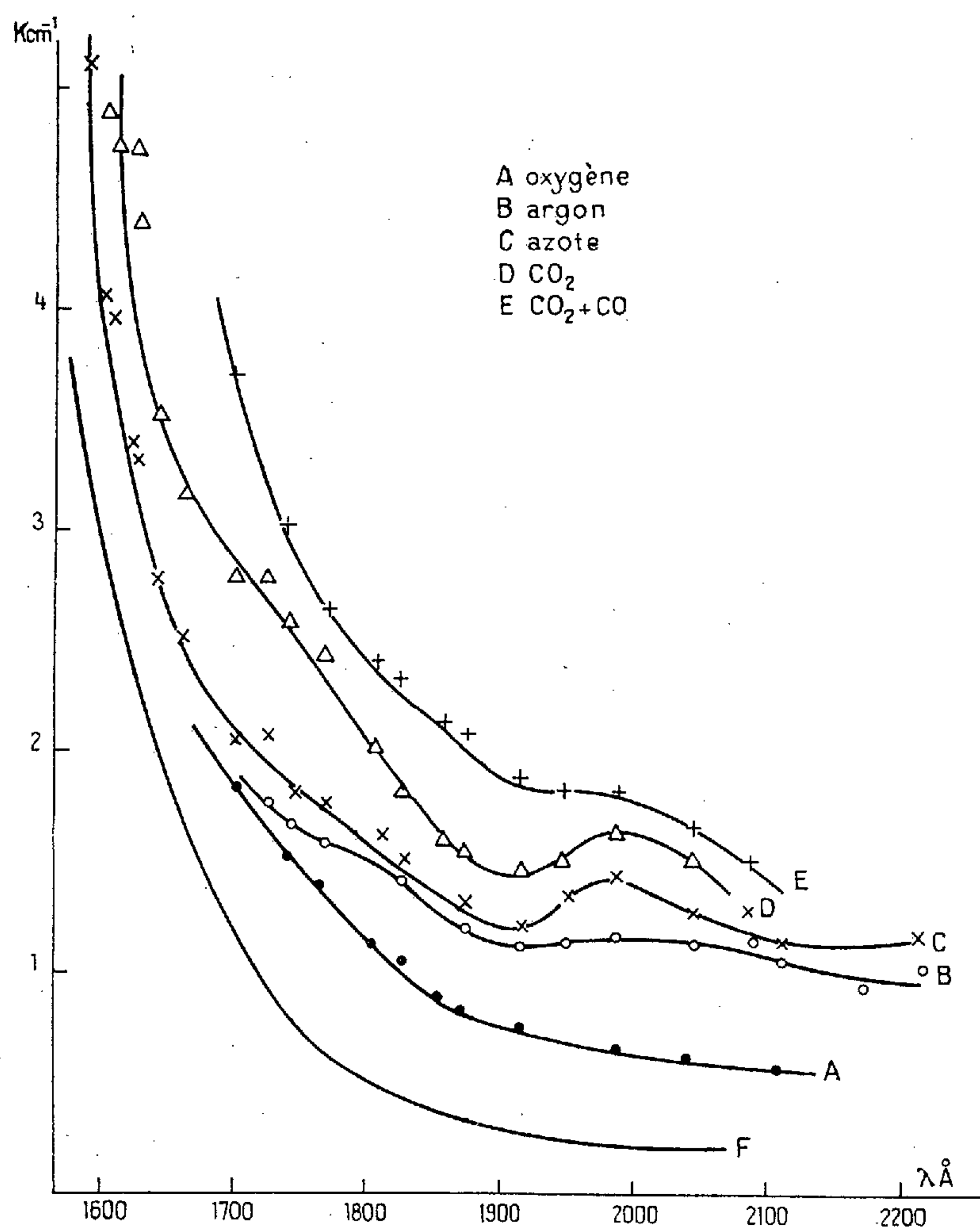
(*) Séance du 9 décembre 1953.

(1) J. Terrien, *Revue d'Optique*, 15, 1936, p. 258.

(2) A. Schraub, *Physik. Z.*, 43, 1942, p. 64.

(3) E. Darmois, R. Bauple, A. Gilles et N. Astoin, *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 1851.

intéressant d'étudier l'influence de l'atmosphère de fusion sur les propriétés optiques de ce verre, en nous servant d'échantillons de quartz fondus à l'aide des installations de chauffage solaire de Mont-Louis. Le rayonnement solaire peut en effet, être concentré sur une substance placée dans une enceinte étanche comportant une paroi transparente à ce rayonnement (verre Pyrex par



exemple), l'atmosphère réalisée pouvant être ainsi rigoureusement déterminée. En outre, cette technique permet de fondre les substances sans aucune contamination par un support étranger ou par des électrodes ou résistances de chauffage ([4]).

Nous avons ainsi préparé des échantillons de silice transparente par fusion

([4]) F. Trombe et M. Foëx, IIIe *Congrès Intern. d'Électrothermie*, 1953, Paris, p. 1203.

du quartz dans les différentes atmosphères suivantes : oxygène, air sec, air humide, azote, argon, gaz carbonique, gaz carbonique + oxyde de carbone. La fusion du quartz sous hydrogène n'a pu être réalisée avec les petites installations de 2,5 kW utilisées, les pertes de chaleur par convection et conductibilité étant trop considérables.

Les échantillons de 5 à 20 g obtenus comportent encore dans les régions périphériques quelques bulles de très petites dimensions. Des échantillons ont été taillés sous forme de lames à faces parallèles de 2 à 6 mm d'épaisseur.

La figure représente le coefficient d'extinction $K = (I/x) \log(A I_0/I)$ en fonction de λ pour des échantillons fondus dans l'oxygène (A), l'argon (B), l'azote (C), l'anhydride carbonique (D) et un mélange d'anhydride carbonique et d'oxyde de carbone (E) et, à titre de comparaison, pour un échantillon de quartz homosil (F). x est l'épaisseur de l'échantillon en cm, I_0 et I les intensités incidente et transmise, A représente les pertes autres que l'absorption, que nous réduisons aux pertes par réflexion, en admettant $A = (I - r)^2$, r étant le pouvoir réflecteur donné par Johnson [5].

La limite atteinte vers les courtes longueurs d'onde, dans nos expériences est plus ou moins éloignée suivant l'épaisseur des échantillons étudiés. Les coefficients d'extinction des échantillons fondus dans l'air ordinaire ou humide et dans l'oxygène sont très voisins et la courbe A suffit à les représenter.

Dans l'ultraviolet moyen, les courbes d'absorption présentent un palier vers 2 400 Å, qui correspond sans doute au maximum d'absorption souvent observé dans le quartz.

On peut constater que, d'une manière générale, les quartz fondus dans une atmosphère oxydante sont plus transparents que ceux fondus en atmosphère réductrice. Ceci concorde avec les résultats obtenus par Yokota [6] qui a fait une étude comparative de l'absorption et des centres colorés d'échantillons de quartz fondus au four électrique dans le vide (dissociation) et au chalumeau oxhydrique (atmosphère oxydante).

L'écart entre le faible nombre de vacances d'ions négatifs qui doit exister dans les quartz fondus en atmosphère oxydante et le nombre de vacances plus élevé en atmosphère neutre ou réductrice peut contribuer à expliquer ces variations de transparence.

En résumé, une atmosphère de fusion oxydante favorise l'obtention de verres de silice transparents dans l'ultraviolet.

---

(5) *Proc. Phys. Soc.*, 53, 1944, p. 258.

(6) *J. Phys. Soc. Japan*, 7, 1952, p. 222 et 315.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE THÉORIQUE. — *Calcul de l'énergie seuil d'une réaction nucléaire et prévisions énergétiques théoriques des réactions* (n_{th}, α). Note de M. **Charles N. Martin**, présentée par M. Louis de Broglie.

A l'aide d'une relation simple sur les énergies de liaison on a calculé systématiquement les réactions (n, α) exoénergétiques produites avec des neutrons thermiques, de la région A=20 jusqu'à 85. La liste des E_α prévues ≥ 1 MeV est donnée. L'intérêt de ces réactions sur les éléments lourds est souligné à cause des indications qu'elles peuvent donner sur l'émission α entre les terres rares et les émetteurs naturels.

Le modèle de la goutte liquide, dont la validité paraît assez bien établie dans le domaine des réactions nucléaires, permet de calculer aisément l'énergie seuil d'une réaction déterminée. Cette énergie seuil représente un critère énergétique absolu, indépendant de l'existence d'une barrière de potentiel et de l'effet tunnel par exemple : c'est l'énergie cinétique que doit posséder la particule incidente x pour que le noyau composé C puisse émettre une particule (ou groupe de particules) y doué d'une vitesse presque nulle.

La réaction se schématise par



$$x + X \rightarrow C \rightarrow Y + y$$

et l'énergie seuil est donnée (¹) par

$$E_S = -Q\frac{M_Y}{M_Y - m_x},$$

où M_Y et m_x sont les masses respectives du noyau résiduel Y et de la particule incidente. Q est l'énergie de réaction définie (¹) par

$$Q = (M_X + m_x - M_Y - m_y)\,c^2.$$

Mais il faut remarquer que

$$M_X + m_x = M_C - E_{lx},$$

où M_C est la masse du noyau composé à son niveau fondamental et E_{lx} l'énergie de liaison de la particule x dans ce noyau ; de même

$$M_Y + m_y = M_C - E_{ly} \qquad \text{de sorte que} \qquad Q = (E_{ly} - E_{lx})\,c^2.$$

D'où la conséquence importante de cette relation : si l'on dispose de Tables (²) d'énergies de liaison des particules du type x et y dans les noyaux, le calcul de E_S deviendra ainsi immédiat.

(¹) Halliday, *Introductory Nuclear Physics*, Wiley and Sons, New-York, 1950, p. 377.

(²) Ch. N. Martin, *Tables Numériques de Physique Nucléaire*, Gauthier-Villars, Paris, 1954.

Nous avons appliqué cette relation au calcul des réactions (n, α),



$$n + A \rightarrow C \rightarrow B + \alpha.$$

Dans certains cas on constate que $Q = E_{ln} - E_{l\alpha}$ est positive, donc que la réaction sera produite par des neutrons lents, avec une libération d'énergie Q qui se retrouve sous forme d'énergie cinétique emportée par la particule α et le noyau de recul, $Q = Q_\alpha + Q_r$. Il n'y a donc pas, dans ce cas, d'énergie seuil puisque la réaction est énergétiquement possible même si le neutron est sans énergie cinétique et, qu'en plus, il n'existe pas de barrière coulombienne pour lui.

Quelques cas seulement (3) de telles réactions sont actuellement connus et les expériences se heurtent à plusieurs difficultés : B est souvent un noyau stable qui n'émet donc pas de rayonnement indicateur; ces réactions sont souvent favorables sur des noyaux d'abondance relative faible; enfin la barrière coulombienne défavorise le passage de particules α, qui portent deux charges, et de ce fait la section efficace σ du phénomène est très petite.

Toutefois l'enrichissement isotopique et la méthode des plaques permettent d'observer la particule α et de mesurer Q_α par son parcours. D'autre part les σ prévues théoriquement sont douteuses et sous-estimées comme l'indiquent de récentes expériences (4) sur les réactions (n, α) produites avec des neutrons rapides.

Cas des éléments légers. — A l'aide de Tables (2) d'énergies de liaison nous avons formé le tableau des réactions exothermiques prévues théoriquement, dont la particule α émise emporte plus de 1 MeV. On part arbitrairement de $A = 20$, limite inférieure de la validité du modèle de la goutte liquide. Nous donnons le symbole de l'élément suivi de son nombre de masse et l'énergie cinétique calculée emportée par la particule α, exprimée en MeV.

Ne 21...	2,64	Ca 43...	3,22	Fe 56...	1,33	Zn 66...	1,61	Se 75...	2,03
Mg 25...	3,16	Ti 46...	1,33	Fe 57...	3,57	Zn 67...	3,63	Se 76...	3,88
Si 29...	3,71	Ti 47...	3,85	Ni 58...	3,72	Ga 69...	1,32	Br 79...	1,83
S 32...	1,02	Ti 49...	1,80	Ni 60...	2,21	Ge 70...	2,51	Br 81...	1,24
S 33...	4,25	Cr 50...	2,08	Ni 61...	4,36	Ge 72...	1,14	Kr 78...	4,14
A 36...	1,78	Cr 53...	2,75	Cu 63...	1,83	Ge 73...	3,03	Kr 80...	2,92
K 40...	3,77	Fe 54...	2,95	Zn 64...	3,04	Se 74...	3,32	Kr 82...	1,69
								Kr 83...	3,44

Cas des éléments lourds. — A partir de $A \sim 90$ les réactions (n_{th}, α) deviennent *toujours* exoénergétiques et libèrent des énergies croissantes avec Z, comme l'indiquent les exemples suivants :

(3) FARAGGI, *Comptes rendus*, 231, 1950, p. 1475; FARAGGI et BERNAS, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 1684; FARAGGI, BERNAS et BONNET, *Compte rendus*, 235, 1952, p. 425; HANNI et ROSSEL, *Helv. Physica Acta*, 23, 1950, p. 513; LONGCHAMP, *J. Phys. Rad.*, 13, 1952, p. 333.

(4) PAUL et CLARKE, *Bulletin the Amer. Phys. Soc.*, 27, n° 1, 1952, p. 30.

Sn 114......	5,56	Yb 170......	7,31	Hg 198......	8,60
Sn 120......	2,91	Yb 174......	6,00	Hg 202......	7,45

A partir de la relation $E_{l\alpha} = E_{ln} - Q_\alpha (M_B + 4)/M_B$ la mesure de Q_α permettrait, dans les nombreux cas où l'on connaît E_{ln}, de déterminer la valeur de $E_{l\alpha}$ qui est négative dans cette région et ainsi de tracer le réseau E_α fonction de A dont on sait qu'il se relève anormalement (5) pour les émetteurs lourds naturels et dans la région des terres rares. Un tel relèvement des valeurs numériques de E_α semble d'ailleurs se manifester dans toute la classification puisque les quelques valeurs expérimentales dont on dispose sont systématiquement plus élevées que les valeurs théoriques ci-dessus ; la valeur numérique du désaccord expérience-théorie serait primordiale pour préciser nos connaissances sur la radioactivité α et sur l'organisation des particules α dans les noyaux, en particulier dans les régions où se manifestent des discontinuités de structure.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Étude de la structure fine du rayonnement α de ^{234}U.* Note de M. **Georges Valladas**, présentée par M. Frédéric Joliot.

Etude de la structure fine α de ^{234}U par la technique de la chambre d'ionisation à impulsion. Détermination de l'énergie de la raie α_1. Mise en évidence d'une seconde raie à environ 170 keV de α_0.

L'étude des électrons de conversion interne (1), émis lors de la transition $^{234}U \xrightarrow{\alpha} I_0$, et de la structure fine du rayonnement α (2), établissent l'existence d'un niveau d'excitation de I_0(^{230}Th) à environ 50 keV. Des photons de 53, 93 et 118 keV ont d'autre part été observés (3), ces deux derniers rayonnements pouvant être attribués à la désexcitation d'un ou deux autres niveaux de I_0. Pour observer ces niveaux, nous avons entrepris l'étude du spectre α de ^{234}U par la méthode de la chambre d'ionisation à impulsion. Comme dans un travail antérieur, nous avions la possibilité de n'enregistrer que les α pour lesquels un électron ou un rayonnement X est détecté, en coïncidence, par un compteur proportionnel disposé dans la chambre (4).

Une première source d'uranium naturel, obtenue par évaporation thermique sur une feuille d'aluminium d'environ 1 mg/cm² (source préparée au Laboratoire des techniques nucléaires du Service de Physique nucléaire du Commis-

(5) Ch. N. Martin, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 878 et 950.

(1) J. Teillac, *Comptes rendus* 230, 1950, p. 1056.

(2) F. Asaro, I. Perlman, cités dans *Rev. Mod. Phys.*, 25, 1953, p. 605.

(3) P. R. Bell, R. C. Davis, J. E. Francis, *ORNL*, 1164 et *Rev. Mod. Phys.*, 25, 1953, p. 605.

(4) G. Valladas, R. Bernas, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 2230.

sariat à l'Énergie atomique), nous a permis de vérifier l'existence d'une raie de structure fine α à 56 ± 5 keV de la raie principale. L'intensité de cette raie est d'environ 23 pour 100 désintégrations.

Des mesures sans coïncidence relatives à une autre source enrichie en ^{234}U, obtenue au séparateur d'isotopes de Châtillon ([5]), nous conduisent à envisager l'existence d'une raie à environ 150 keV de α_0 de ^{234}U (*fig.* 1 *a*). Cette raie peut s'interpréter, comme nous allons le montrer, en supposant que Io présente un niveau d'excitation à 170 keV, niveau se désexcitant par les γ de 118 et 53 keV

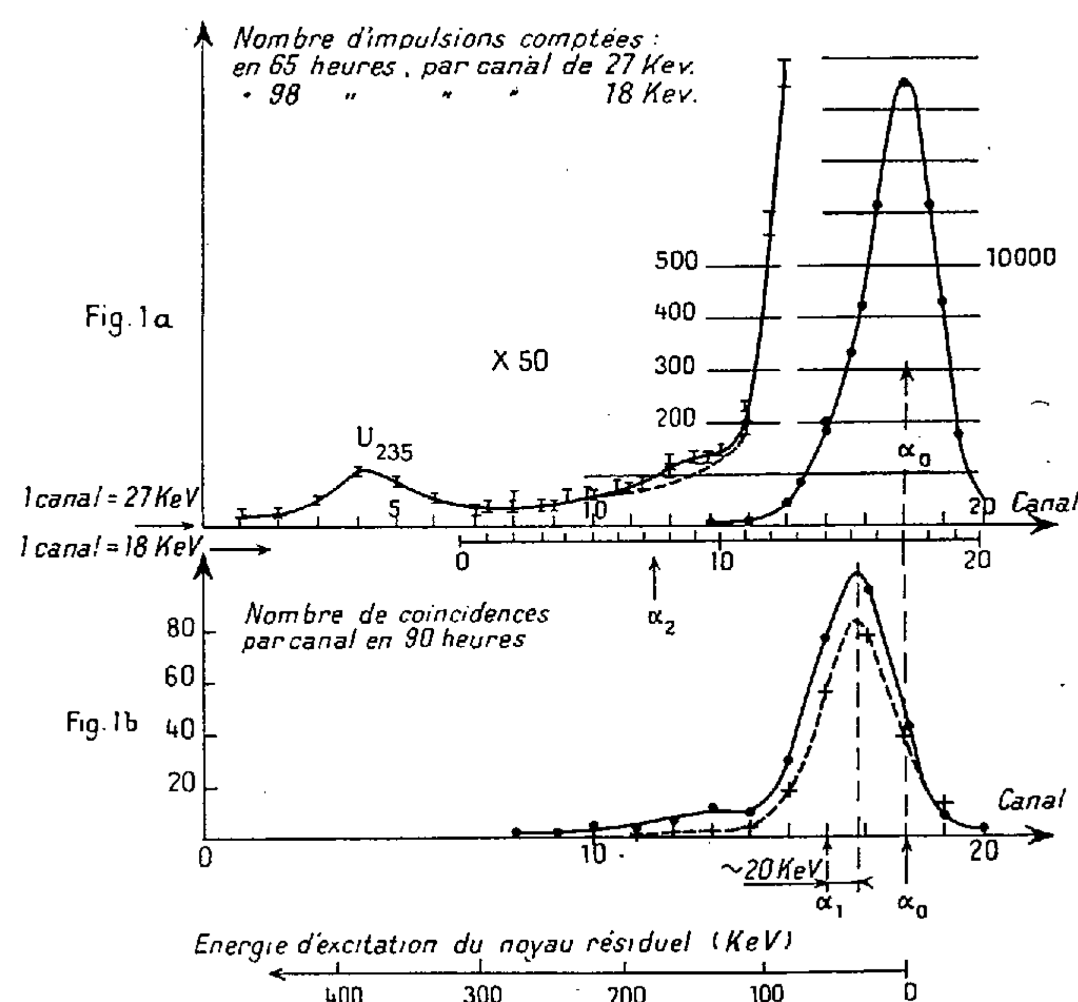


Fig. 1 *a*. — Source enrichie en U_{II}. Intensité : $\sim 600\ \alpha$/h. Mesures sans coïncidence.

Fig. 1 *b*. — Source U naturel. Intensité : $\sim 350\ \alpha$/h. Mesures en coïncidence. Écran de 9 mg/cm² d'aluminium entre source et compteur. La courbe en pointillés correspond à une mesure analogue concernant la raie α_1 de U_I.

déjà cités. En effet, le γ de 53 keV est très converti ([4]) et un électron sur deux environ dissipe son énergie dans la chambre, ce qui entraîne un déplacement de la raie. Ce déplacement est de l'ordre de 20 keV, comme le montrent des mesures en coïncidence avec les photons X (L ou M) accompagnant les électrons de conversion. La figure 1 *b* représente ces mesures, effectuées en interposant un écran d'aluminium de 9 mg/cm² entre la source utilisée et le compteur, pour absorber ces électrons. D'autre part, la conversion L ou M du γ de 118 keV doit se manifester par une raie satellite qui se confond pratiquement avec α_0.

La raie à 150 keV de α_0 dont nous venons de parler apparaît sur la figure 1 *b*. En effet, bien que la fréquence des coups comptés dans la région correspondante

([5]) R. Bernas, *J. Phys. Rad.*, **14**, 1953, p. 34.

soit très faible (environ un coup toutes les trois heures), nous avons admis que les coups comptés ne sont pas tous d'origine parasite. Pour le montrer, nous avons représenté sur la même figure, en effectuant le décalage convenable, les mesures effectuées dans les mêmes conditions sur la raie α_1 de ^{238}U (courbe en pointillés). Enfin, d'autres mesures en coïncidence, effectuées sur une source de ^{234}U enrichie, plus intense, font également apparaître une raie vers 150-160 keV.

Si l'on identifie le photon de 93 keV avec le rayonnement X accompagnant la conversion dans la couche K du γ de 118 keV, l'ordre de grandeur du coefficient de conversion correspondant est donné par le rapport des intensités des photons de 93 et 118 keV : la valeur trouvée est 0,5, d'après (3), et le γ de 118 keV serait alors quadripolaire électrique (6). Par ailleurs, la systématique des premiers niveaux des noyaux pairs-pairs (7) conduit à supposer que le γ de 53 keV serait également quadripolaire électrique. L'intensité théorique de α_2, déduite des intensités des γ de 53 et 118 keV (3) et, entre autres, des coefficients de conversion dans la couche L de ces deux rayonnements (8), serait alors 3 à 4 ‰. Cette valeur correspond bien à la valeur que nous attribuons à α_2 sur la figure 1 *a*, en tenant compte de la raie satellite.

Ces résultats et l'interprétation que nous venons d'en faire apporteraient une confirmation partielle à l'hypothèse de Aage Bohr touchant les deux premiers états excités de Io (9).

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Détermination expérimentale de la relation parcours-énergie des émulsions « nucléaires » de compositions variées. Comparaison des pouvoirs de ralentissement de ces émulsions.* Note (*) de MM. **Léopold Vigneron** et **Georges Philbert**, présentée par M. Frédéric Joliot.

L'émulsion C_2 normale, à 82,8 % d'halogénures, et les émulsions diluées, à 73,3 % et 65,5 % d'halogénures ont été comparées. Les parcours α observés sont identiques aux parcours calculés par ailleurs et justifient la méthode de calcul suivie. Une table des pouvoirs relatifs de ralentissement de l'émulsion C_2 par rapport aux deux autres est donnée pour les protons et les α.

Les émulsions « nucléaires » Ilford C_2 et G_5 sont les plus couramment utilisées. Pour différentes raisons on peut être amené à employer des émulsions moins riches en halogénures; peu de travaux ont été, jusqu'ici, consacrés à leur étalonnage. Par addition de gélatine à l'émulsion C_2, la Compagnie Ilford

(6) B. I. Spinrad, L. B. Keller, *Phys. Rev.*, 84, 1951, p. 1056.
(7) M. Goldhaber, A. W. Sunyar, *Phys. Rev.*, 83, 1951, p. 906.
(8) H. Gellmann, B. A. Griffith, J. P. Stanley, *Phys. Rev.*, 85, 1952, p. 944.
(9) A. Bohr, *Phys. Rev.*, 90, 1953, p. 717.

(*) Séance du 9 décembre 1953.

nous a préparé deux émulsions spéciales. Voici la composition pondérale des émulsions employées :

Émulsion C_2 normale : halogénures 82,8 %, gélatine 17,2 % ([6]);
Émulsion ($C_2 - 2\times$) : halogénures 73,3 %, gélatine 26,7 % ([6]);
Émulsion ($C_2 - 3\times$) : halogénures 65,5 %, gélatine 34,5 % ([6]).

Dans ces émulsions, imprégnées d'émetteurs α naturels, nous avons mesuré le parcours moyen R, l'écart-type δ de la distribution des parcours individuels autour de R. Voici, exprimés en microns, nos résultats expérimentaux (la dernière décimale est incertaine) :

TABLEAU I.

Parcours expérimentaux.

Émetteur.....	E(MeV).	$R(C_2)$.	$R(C_2-2\times)$.	$R(C_2-3\times)$.	$\delta(C_2)$.	$\delta(2\times)$.	$\delta(3\times)$.
Thorium.....	3,98	$14,7_2$	$15,8_2$	$16,3_1$	$0,5_0$	$0,6_0$	$0,7_6$
U I..........	4,20	$15,5_5$	$16,8_3$	$17,3_8$	$0,6_0$	$0,7_4$	$0,8_2$
U II.........	4,76	$18,5_2$	$20,2_6$	$21,1_6$	$0,6_9$	$0,7_5$	$0,9_1$
Po...........	5,298	$21,8_1$	$23,5_9$	$24,9_8$	$0,7_0$	$0,8_1$	$0,9_0$
Th C.........	6,054	$26,5_1$	$29,1_6$	$30,4_3$	$1,0_0$	$1,1_3$	$1,2_0$
Th C'........	8,776	$46,1_7$	$50,9_3$	$54,5_6$	$1,2_0$	$1,6_0$	$1,6_4$

La fluctuation relative des parcours est plus grande pour les émulsions appauvries $2\times$ et $3\times$, celà est dû, probablement, à une densité de grains moins forte au début des traces :

En collaboration avec M. Bogaardt, l'un de nous avait précédemment donné une méthode de calcul de la relation parcours-énergie ([1]) : on tient compte de la composition chimique et on introduit dans le calcul les potentiels d'ionisation, I, donnés par Mano. L'accord avec l'expérience, dans le cas de l'émulsion C_2, avait été observé ([1]) ([2]) dans l'intervalle $0,1\ \text{MeV} < E_p < 8\ \text{MeV}$.

Par la suite, pour étendre encore la zone de validité du calcul, M. Bogaardt et B. Koudijs ont, d'après l'abondant matériel expérimental disponible, recalculé les potentiels d'ionisation I pour les éléments légers H, C, N, O, S de l'émulsion ([3]); pour les éléments lourds, Br, Ag, I, Bogaardt ([4]) a défini et calculé des « potentiels empiriques », J, qu'il y a lieu, dans les calculs, de substituer aux potentiels d'ionisation I.

Le but de la présente Note est de vérifier que l'accord signalé ([1]) ([2]) ([5]) entre les parcours calculés et les parcours expérimentaux n'a pas lieu d'une façon fortuite dans le cas de l'émulsion C_2. La façon dont les points expéri-

---

([1]) M. BOGAARDT et L. VIGNERON, *J. Phys. Rad.*, **11**, 1950, p. 652.
([2]) L. VIGNERON et M. BOGAARDT, *Comptes rendus*, **233**, 1951, p. 941.
([3]) *Physica*, **18**, 1952, p. 249.
([4]) *Thèse*, Utrecht (Pays-Bas), 1953.
([5]) M. BOGAARDT et B. KOUDIJS, *Phys. Rev.*, **87**, 1952, p. 1129.

mentaux du tableau I viennent se placer exactement sur les trois courbes calculées par MM. Bogaardt et Koudijs [6] montre que la méthode de calcul donne, dans tous les cas, un accord absolument excellent avec les déterminations expérimentales.

Du tableau I on peut déduire, pour les α, les pouvoirs relatifs de ralentissement des émulsions utilisées. Pour les avoir également pour les protons, rappellons la relation $R\alpha(3{,}971\,E) = 0{,}9928\,R_{H}(E) +$ constante.

La constante est voisine de $0{,}4\,\mu$ dans l'émulsion C_2 [1], nous ne l'avons pas déterminée pour les émulsions $2\times$ et $3\times$; de toute façon, on ne commet pas d'erreur sensible en calculant les rapports des parcours des protons sans en tenir compte; d'autre part, ces rapports varient lentement et on peut assimiler $3{,}971\,E$ à $4\,E$. Nous obtenons finalement (les dernières décimales étant incertaines) :

TABLEAU II. — *Pouvoirs relatifs de ralentissement des diverses émulsions.*

$E\alpha$ (MeV).......	4	5	6	7	8	9	(10)	(11)	(12)
E_P (MeV).......	1,00	1,25	1,50	1,75	2,00	2,25	(2,50)	(2,75)	(3,00)
$\frac{R(C_2)}{R(C_2 - 2\times)}$.....	$0{,}92_3$	$0{,}91_6$	$0{,}91_3$	$0{,}91_1$	$0{,}90_8$	$0{,}90_6$	$0{,}90_3$	$0{,}90_1$	$0{,}89_8$
$\frac{R(C_2)}{R(C_2 - 3\times)}$.....	$0{,}89_8$	$0{,}87_3$	$0{,}86_3$	$0{,}85_6$	$0{,}85_0$	$0{,}84_5$	$0{,}84_0$	$0{,}83_5$	$0{,}83_0$

Les valeurs pour $E\alpha = 9$, 10, 11, 12 MeV ont été obtenues par extrapolation, ce qui est légitime car les pouvoirs de ralentissement varient de façon régulière dans cette zone; au contraire, pour $E\alpha < 4$ MeV, les pouvoirs de ralentissement subissent des variations rapides [de nombreux électrons des éléments lourds cessent alors de « participer au ralentissement » [7] cet effet ne peut être le même pour des concentrations différentes en halogénures], il n'est donc pas légitime d'extrapoler du côté $E\alpha < 4$ MeV.

Nous avons comparé nos résultats avec ceux, récemment publiés, de Lees, Morrisson et Rosser [8]. Leurs points expérimentaux s'étendent de $E_P = 1{,}335$ MeV à $E_P = 8{,}90$ MeV. Pour une émulsion G_5 appauvrie, à 73,1 % d'halogénures, ils trouvent un pouvoir relatif de ralentissement égal, dans la limite des erreurs expérimentales, à celui que nous obtenons pour l'émulsion $C_2 - 2\times$, à 73,3 % d'halogénures. Pour une émulsion G_5 encore plus appauvrie (57,8 % d'halogénures) ils trouvent, comme il est normal, un pouvoir relatif de ralentissement plus faible que celui que nous obtenons pour l'émulsion $C_2 - 3\times$ (65,5 % d'halogénures).

---

(1) *Comptes rendus*, **237**, 1953, p. 1678.
(7) L. VIGNERON, *J. Phys. Rad.*, **14**, 1953, p. 145.
(8) *Proc. Phys. Soc.*, **66**, 1953, p. 13.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Calcul de la relation parcours-énergie pour diverses compositions d'émulsions photographiques. Comparaison avec des déterminations expérimentales.* Note (*) de MM. **Maarten Bogaardt** et **Bob Koudijs**, présentée par M. Frédéric Joliot.

De nouvelles valeurs des potentiels d'ionisation I, et l'introduction des « potentiels empiriques », J, permettent de calculer la relation énergie-parcours dans les émulsions de composition chimique variée. Des déterminations expérimentales de parcours de rayons α sont en excellent accord avec les résultats du calcul.

M. Bogaardt et L. Vigneron (1) ont donné une méthode pour calculer la relation parcours-énergie des particules ionisantes : pour chaque constituant du mélange ralentisseur, en introduisant les potentiels d'ionisation de G. Mano (2) dans la formule de H. A. Bethe (3), on calcule une contribution partielle au ralentissement; ces contributions sont ensuite ajoutées et une intégration donne $R = f(E)$. Un cas particulier (protons dans l'émulsion Ilford C_2) avait été traité jusque $E = 8$ MeV, en bon accord avec l'expérience (1).

Mais, dans le cas des éléments lourds, l'emploi des potentiels d'ionisation ne convient pas parfaitement. En effet, quand l'énergie décroit, pour tenir compte d'une plus faible efficacité des électrons K dans le freinage, il faut introduire dans la formule de H. A. Bethe un terme correctif C_K, calculable théoriquement (3). Il faudrait aussi introduire des corrections C_L et C_M mais on ne sait pas les calculer; la formule de Bethe perd donc sa validité rigoureuse. On peut cependant continuer à l'utiliser comme formule empirique donnant des résultats satisfaisants dans un domaine d'énergie donné, à condition de remplacer les valeurs I des potentiels d'ionisation par des valeurs empiriques un peu différentes, J.

Pour les éléments lourds, nous avons déterminé (4) les valeurs des « potentiels empiriques », J. Pour les éléments légers, il nous a paru utile (5) de recalculer les I d'après diverses publications expérimentales. Voici ces valeurs, en électrons-volts

I(H).	I(C).	I(N).	I(O).	I(S).	J(Br).	J(Ag).	J(iode).
17,5	75	76	96	197	425	556	600

Ces valeurs ont permis de calculer la relation $R = f(E)$ dans l'émulsion C_2 jusque 11 MeV, en parfait accord avec l'expérience (6).

(*) Séance du 9 décembre 1953.
(1) *J. Phys. Rad.*, **11**, 1950, p. 652.
(2) *Comptes rendus*, **197**, 1933. p. 319 et *Ann. Phys.*, **11**, 1934, p. 407.
(3) M. S. Livingston et H. A. Bethe, *Rev. Mod. Phys.*, **9**, 1937, p. 245.
(4) M. Bogaardt et B. Koudijs, *Physica*, **18**, 1952, p. 249.
(5) M. Bogaardt, *Thèse*, Utrecht, 1953.
(6) M. Bogaardt et B. Koudijs, *Phys. Rev.*, **87**, 1952, p. 1129.

Nous avons repris ce calcul pour diverses émulsions Ilford :

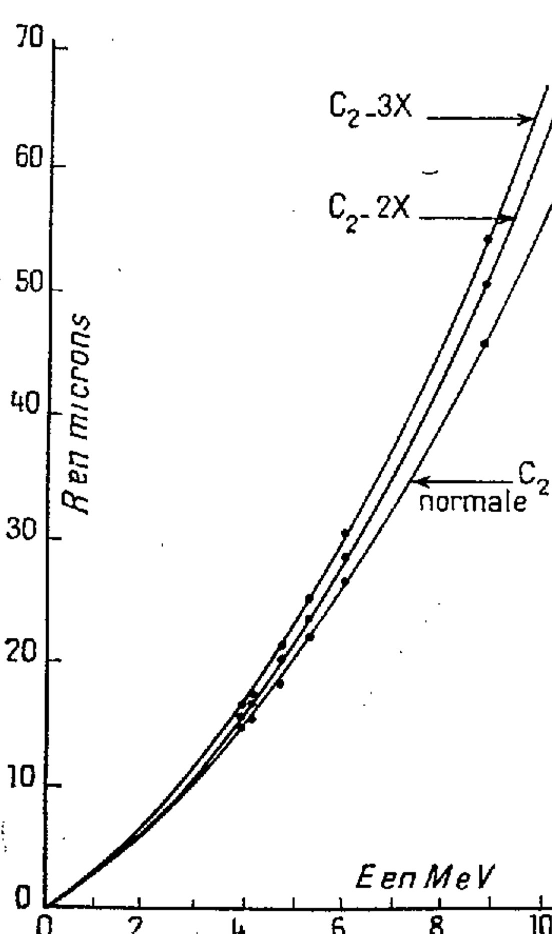
1° C_2 (gélatine 17,2 %, halogénures 83,8 %); 2° $C_2 - 2\times$ (gélatine 26,7 %, halogénures 73,3 %); 3° $C_2 - 3\times$ (gélatine 34,5 %, halogénures 65,5 %).

Voici ([7]), en gramme par centimètre cube, leur composition élémentaire détaillée.

Teneurs en grammes par centimètre cube.

	H.	C.	N.	O.	S.	Br.	Ag.	Iode.
C_2.........	0,056	0,27	0,067	0,27	0,010	1,34	1,85	0,052
$C_2 - 2\times$...	0,065	0,38	0,112	0,28	0,007	0,96	1,32	0,037
$C_2 - 3\times$...	0,070	0,44	0,136	0,29	0,006	0,74	1,02	0,029

Les courbes de la figure représentent les relations $R = f(E)$ que nous avons calculées. Nous avons porté également les points expérimentaux de MM. L. Vigneron et G. Philbert ([8]) : ils se placent parfaitement sur les courbes.



L'accord précédemment observé pour l'émulsion Ilford C 2 n'est donc pas fortuit : la méthode de calcul utilisée permet, dans tous les cas, d'obtenir la relation $R = f(E)$ sans qu'un étalonnage expérimental soit nécessaire. Elle s'appliquera pour toutes les émulsions nouvelles, y compris celles chargées de Li, Be, Bi, etc.

([7]) Communication privée du Dr Waller, Ilford Ltd.

([8]) *Comptes rendus*, **237**, 1953, p. 1675.

RADIOACTIVITÉ. — *Une nouvelle technique de mesure de l'activité de composés marqués avec des émetteurs de β mous.* Note de MM. **Jean-Claude Roucayrol** et **Erich Oberhausen**, présentée par M. Antoine Lacassagne.

Une technique simple et peu coûteuse de mesure relative des activités β au moyen des scintillations engendrées dans un milieu liquide est décrite; elle utilise un photomultiplicateur et une lampe électromètre avec un système passeur d'échantillons d'un type un peu particulier; sa linéarité, sa fidélité et sa sensibilité sont satisfaisantes.

Les mesures d'activité relative de composés marqués avec des émetteurs de β mous sont en général laborieuses; la technique nouvelle qui consiste à les dissoudre dans une solution susceptible de scintiller sous l'action de leur rayonnement puis à mesurer la lumière émise avec un photomultiplicateur simplifie beaucoup le problème. Néanmoins jusqu'à maintenant la plupart des auteurs (1), (2), (3), (4) soucieux de diminuer le bruit de fond du système avaient utilisé non pas un mais deux photomultiplicateurs dont les impulsions respectives n'étaient enregistrées que si elles survenaient en coïncidence. La méthode était bonne mais l'appareil compliqué et onéreux. Aussi avons-nous pensé qu'il était possible d'imaginer un dispositif plus simple et moins coûteux; celui que nous décrivons ci-dessous nous paraît réunir les conditions requises.

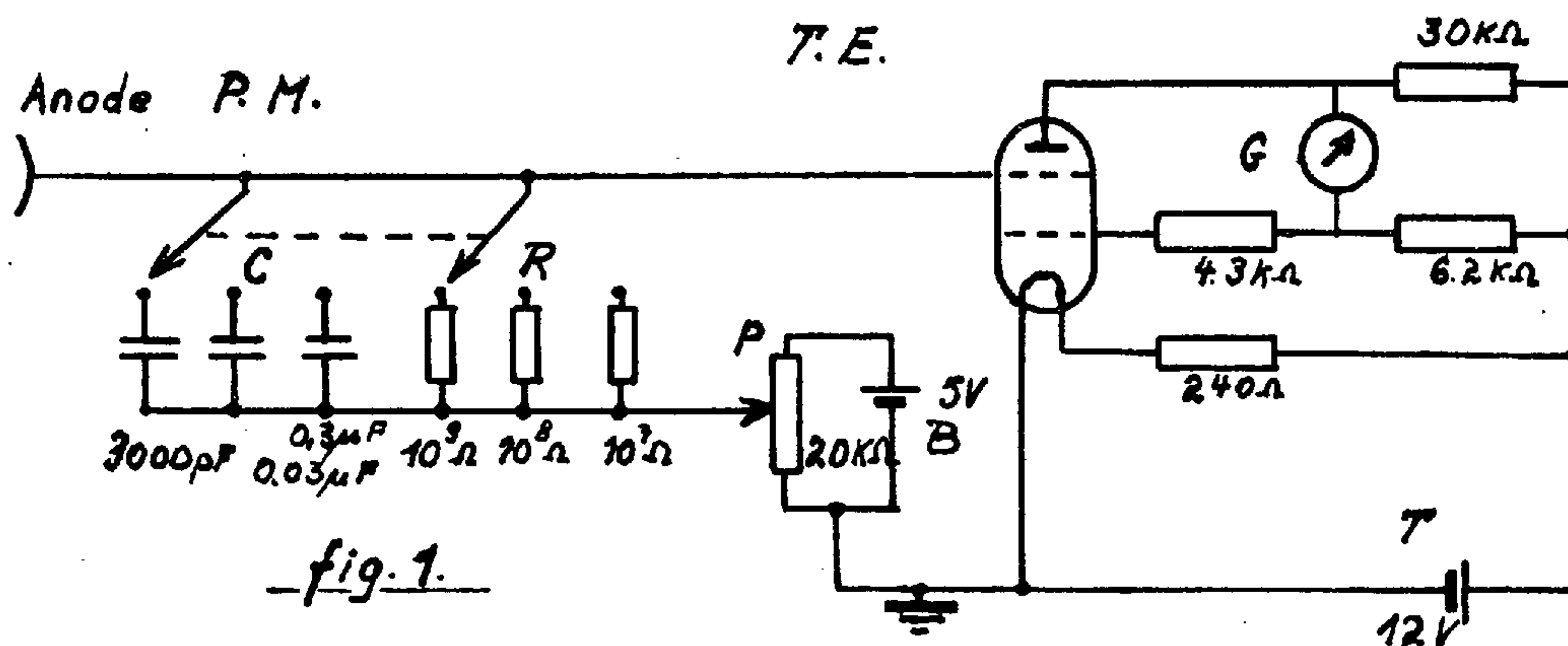
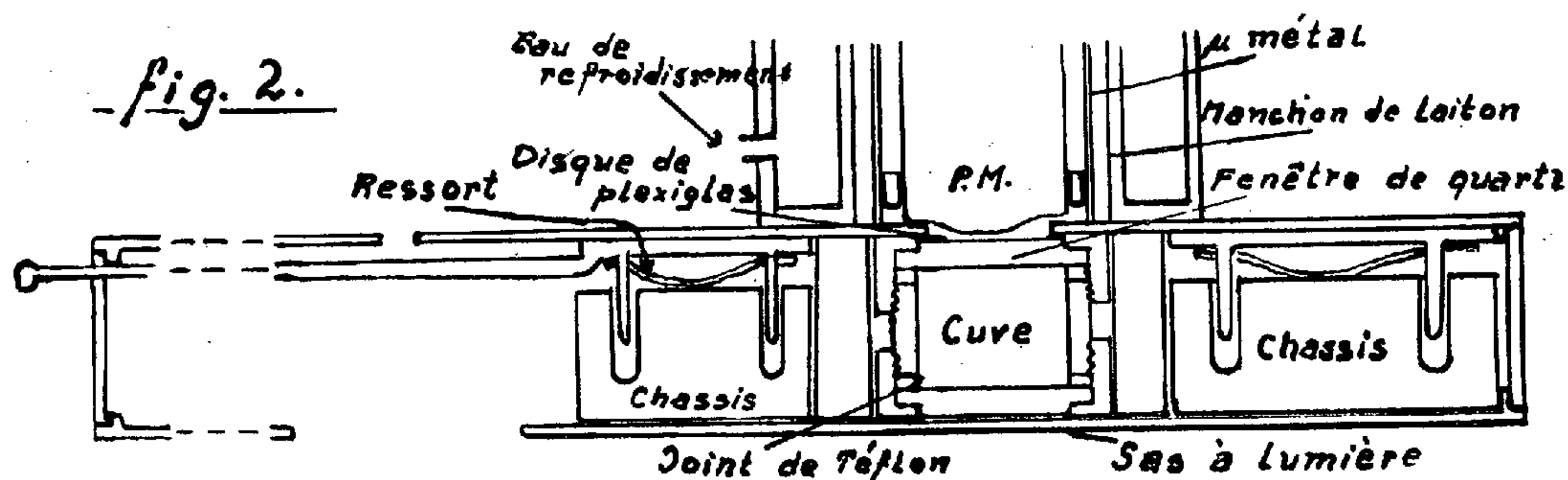


fig. 1.

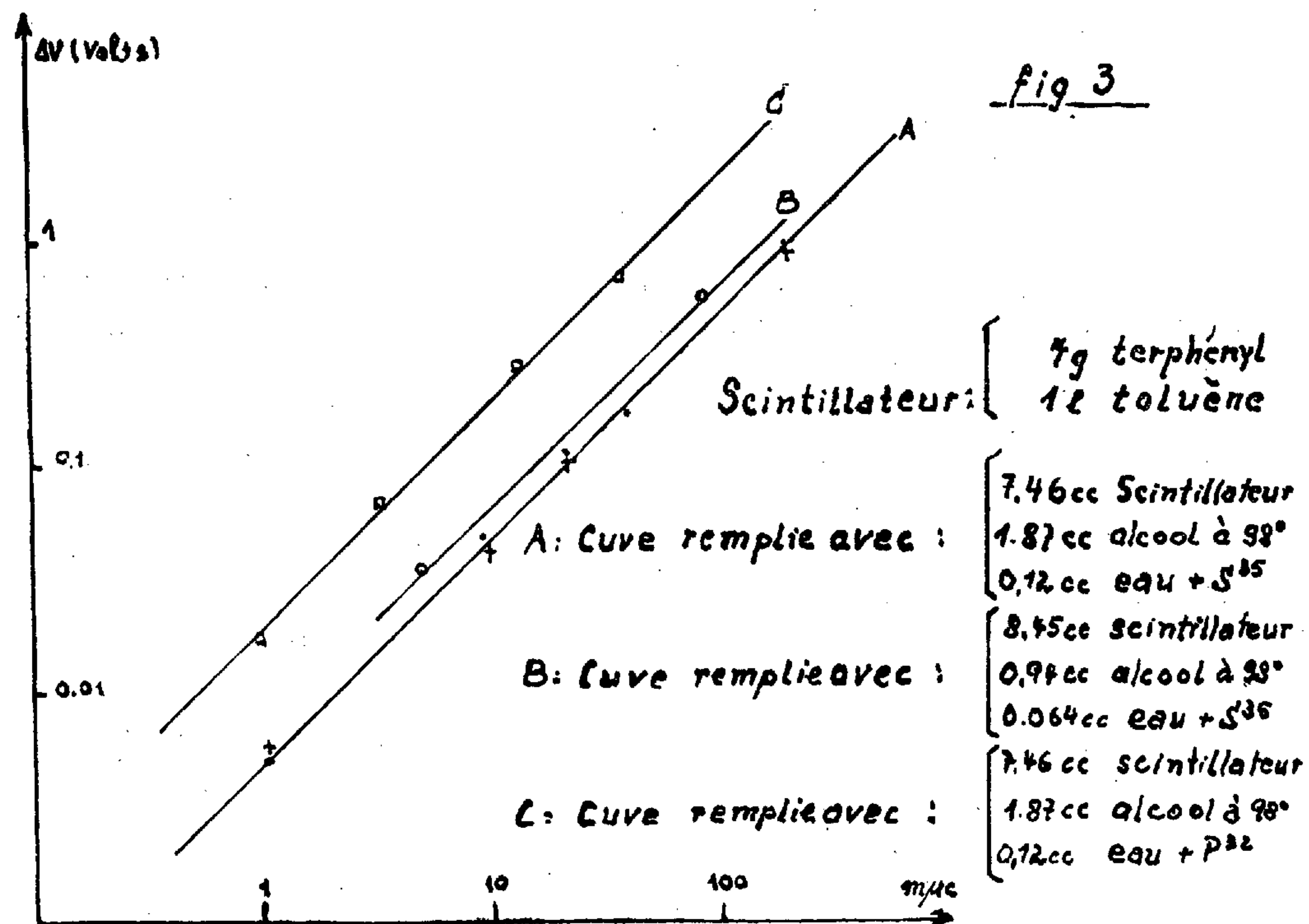
Au point de vue électrique il est essentiellement constitué d'un photomultiplicateur P. M. dont on mesure le courant avec un tube électromètre bigrille T. E. D'après la figure 1 on peut comprendre qu'un choix conve-

(1) Raben et Bloembergen, *Science*, 114, 1951, p. 363.
(2) Hayes, Hiebert et Schuch, *Science*, 116, 1952, p. 140.
(3) Bluh et Terentiuk, *Nucleonics*, 10, n° 9, 1952, p. 48.
(4) Roucayrol, *Science*, 118, 1953, p. 493.

nable de la constante de temps RC permette d'atténuer les fluctuations du potentiel de grille dues à celles du courant anodique, qu'avec la batterie B en dérivation sur le potentiomètre P on compense la chute de tension



moyenne produite par le courant d'obscurité aux bornes de R, qu'enfin les variations éventuelles de la tension T ne fassent pas dévier le galvanomètre G ([5]).



Au point de vue mécanique il est essentiellement constitué d'une cuve à fenêtre de quartz qu'entraîne un châssis mobile dans une sorte de sas à

([5]) ROGOZINSKI, *Techniques générales du laboratoire de physique*, 2, p. 168; C. N. R. S.

lumière. Dans une position du châssis on peut soit introduire soit retirer la cuve de l'appareil tandis que dans l'autre on mesure sa radioactivité.

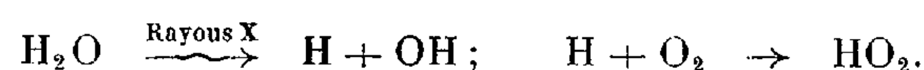
Les dilutions portées en abscisses ont toutes été vérifiées avec un compteur cloche de Geiger-Müller à fenêtre de mica d'épaisseur inférieure à 2 mg/cm². Les voltages portés en ordonnées sont tirés d'un étalonnage donnant la déviation du galvanomètre en fonction du potentiel de grille. Enfin les lectures n'ont été faites qu'après avoir laissé pendant quelques minutes l'échantillon devant le photomultiplicateur afin d'éviter tout effet thermique.

Toutes les courbes de la figure 3 montrent que ΔV croît proportionnellement à l'activité du mélange fluorescent quels que soient la dureté du rayonnement et le mélange utilisé. On remarquera que nous mesurons des activités de l'ordre de 10^{-9} Curies que l'isotope radioactif soit accompagné d'entraîneur (^{32}P) ou pas (^{35}S). La double série de points correspondant à A établit plus particulièrement la fidélité de la technique. Nos expériences confirment qu'on peut augmenter le rendement lumineux d'un mélange soit en changeant les proportions relatives de ses constituants (A et B) soit en le complétant.

Il est légitime de penser que cette technique applicable au ^{35}S convient également pour le ^{14}C, isotope d'importance biologique toute particulière, puisque leurs rayonnements sont à peu près identiques.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Action de certains composés protecteurs sur la dégradation des solutions de polymères par les rayons* γ. Note de M. **Manfred Fox**, présentée par M. Frédéric Joliot.

On connait actuellement un nombre considérable de composés qui peuvent protéger les animaux contre l'action létale des rayons X à condition d'être injectés avant l'irradiation ([1]). Un parallèle a pu être établi entre leur action *in vivo* et *in vitro* en étudiant leur influence sur la dégradation radiochimique des solutions de l'acide polyméthacrylique dans l'eau ([2]). Cette dégradation dans le système aqueux ne se produit qu'en présence d'oxygène, aussi a-t-on pensé quelle était due aux radicaux HO_2 qui sont formés dans l'eau irradiée en présence d'air ([3])



$$H_2O \xrightarrow{\text{Rayons X}} H + OH; \qquad H + O_2 \rightarrow HO_2.$$

La dégradation des polymères par irradiation γ dans les solvants non

([1]) Z. M. Bacq et A. Hervé, *Bull. Acad. Roy. Méd. Belg.*, 17, 1952, p. 13.
([2]) P. Alexander et M. Fox, *J. Chim. Phys.*, 50, 1953, p. 415.
([3]) P. Alexander et M. Fox, *Nature*, 170, 1952, p. 1022.

aqueux comme le chloroforme et le tétrachlorure de carbone n'a aussi été observée qu'en présence d'oxygène ([4]).

La présente étude a été entreprise avec l'intention de trouver un rapport entre les mécanismes responsables des effets trouvés dans ces deux systèmes. C'est ainsi que nous avons étudié l'effet de certains composés sur la dégradation des solutions diluées de polystyrolène dans le chloroforme.

La viscosité de la solution de 2 % de polymère a été mesurée avec un viscosimètre de type Ostwald. La dégradation était exprimée en % par la chute du temps d'écoulement par rapport au temps d'écoulement avant l'irradiation. Les rayons γ utilisés étaient émis par une source de ^{60}Co de 27 curies, l'intensité était de 26 roentgen/mn. Dans ces conditions, une dose d'environ 30 000 r produit une chute du temps d'écoulement de 27-30 %.

De nos résultats expérimentaux on peut tirer les conclusions suivantes :

1° Les agents protecteurs sont dans la plupart des cas aussi efficaces dans le chloroforme que dans le système aqueux, sauf pour les composés allyliques qui protègent mieux dans le système aqueux [*voir* ([2])].

2° On peut distinguer deux groupes d'agents protecteurs :

a. Les composés qui contiennent des atomes H mobiles parmi lesquels on trouve les phénols dont le β-naphtol qui est le composé le plus efficace trouvé jusqu'ici (*voir* tableau) et certaines amines. Les composés — SH sont moins actifs qu'on pourrait le penser d'après leur efficacité comme agents de transfert dans les réactions de polymérisation.

b. Les composés organiques ayant la structure $-S-C\langle^{N}$ ou $S=C\langle^{N}$, par exemple des dérivés de la thiourée, les dithio-carbamates et des dérivés thiuram.

3° On peut supposer qu'il y a deux mécanismes différents par lesquels les deux groupes de protecteurs peuvent réagir. Le groupe *a* ne protège pas ou seulement partiellement contre le post-effet. Ce post-effet (c'est-à-dire une dégradation qui se poursuit après l'irradiation) que l'on trouve normalement dans ce système [*voir* ([4])] est également observé lorsque les protecteurs du groupe *a* sont présents pendant l'irradiation même quand la protection contre la dégradation immédiate est complète. Par contre, ce post-effet disparaît lorsqu'on effectue l'irradiation en présence de protecteurs du deuxième groupe.

L'utilisation des protecteurs permettrait donc de distinguer la dégradation qui se produit pendant l'irradiation de celle qu'on trouve après irradiation et d'obtenir ainsi des indications sur le mécanisme de la dégradation.

Nous avons groupé dans le tableau suivant les effets de protection de quelques composés typiques étudiés. Les valeurs pour le post-effet sont données à titre indicatif, le post-effet n'étant pas très reproductible.

([4]) L. A. WALL et M. MAGAT, *J. Chim. Phys.*, 50, 1953, p. 308.

Composé	Dégradation (*) immédiatement après arrêt de l'irradiation 1,0.10⁻³ M.	5,0.10⁻³ M.	après 16h à 40° 1,0.10⁻³ M.	5,0.10⁻³ M.
Alcool allylique	94	68	–	54
β-naphtol	0	0	182	79
α-Phényléthylamine	96	28	153	107
Aniline	44	0	–	64
Octyl mercaptan	61	20	–	132
Méta-tolyl thiourée	58	0	0	0
Diéthyl dithiocarbamate de diéthyl d'ammonium	65	0	0	0
Disulfure de tétraméthyl thiuram	29	9	0	0

(*) La dégradation est exprimée comme le rapport en pour cent de la chute de la viscosité en présence et en absence de l'agent protecteur.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Une nouvelle méthode d'étude de certains effets physicochimiques de l'irradiation dans les piles : la mesure de l'absorption hertzienne des solides.* Note (*) de M. **Francis Duhamel**, Mme **Marie Freymann** et M. **René Freymann**, présentée par M. Jean Cabannes.

On sait (1) que l'irradiation à la pile de semi-conducteurs a notamment pour effet de créer ou de modifier les défauts de réseau de ces solides. Pour étudier ces effets on avait utilisé jusqu'ici diverses techniques : mesures de conductivité (1) en fonction de la température (procédé qui peut présenter l'inconvénient de modifier le produit examiné); mesures d'absorption dans les spectres visible ou ultraviolet (2); chaleurs spécifiques (3); susceptibilité magnétique (4), etc. Par des données expérimentales préliminaires, nous nous proposons de montrer ici (dans le cas particulier d'un échantillon donné d'oxyde de zinc) que la mesure de l'absorption hertzienne offre un procédé de choix pour ce genre de recherches : au lieu de mesurer un seul nombre, on détermine les positions et intensités des diverses bandes d'un spectre; en outre, cette technique s'applique à l'examen de poudres (opaques dans le spectre visible), sans aucun traitement préalable.

Dans des publications antérieures (5), on a montré la possibilité d'étudier, par absorption hertzienne, les défauts de réseau créés lors du traitement de ZnO à haute température : des déplacements et variations d'intensité des

(*) Séance du 9 décembre 1953.

(1) K. Lark-Horovitz, *Semiconducting materials* (1 vol., 1951; Butterworths Scient. Publ. Londres), p. 47; F. Seitz, *Imperfections in nearly perfect cristals* (1 vol. 1952, Wiley), p. 3.

(2) G. Mayer et J. Guéron, *J. Chim. Phys.*, **49**, 1952, p. 204.

(3) P. H. Keesom, K. Lark-Horovitz et N. Pearlman, *Science*, **116**, 1952, p. 630.

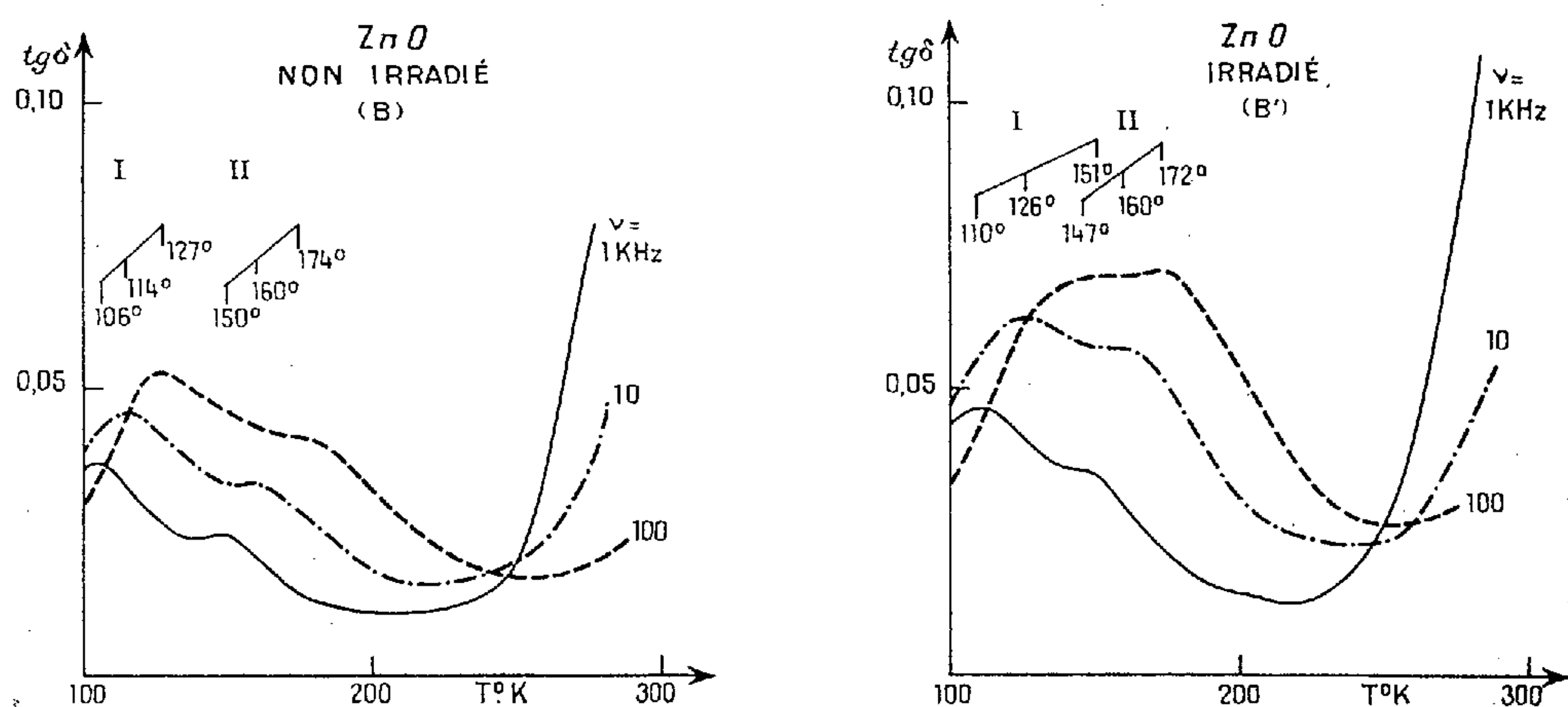
(4) J. D. Clelland et J. J. Donoghue, *J. Appl. Phys.*, 1953, p. 963.

(5) M. Freymann et R. Freymann, *J. Phys.*, **13**, 1952, p. 589; *ibid.*, **14**, 1953, p. 203; *Comptes rendus*, **236**, 1953, p. 1256; *J. Chem. Phys.*, **20**, 1952, p. 1970.

bandes de Debye permettent de mettre en évidence, d'une façon très sensible, les modifications afférentes à ces défauts.

Ces premières observations nous ont conduit à mesurer l'absorption, entre 0,2 et 1 000 kHz de quatre échantillons (A, A′, B, B′) de ZnO provenant tous d'un même composé commercial dit « pur » (préparé par oxydation du zinc). A est le composé commercial non traité ; B le même composé traité 6 h à 1 160° C (en creuset fermé) puis refroidi brusquement à 20° C. A′ et B′ sont *les composés correspondants irradiés à la pile de Chatillon, à raison de* $1,81.10^{16}$ neutrons/cm² ([6]).

Pour le produit non traité thermiquement, A′, l'irradiation n'a pas produit d'effet appréciable (l'absorption hertzienne reste très faible). *Par contre, l'échantillon* B′, *traité thermiquement, puis irradié, a subi des modifications diélectriques notables.*



La figure permet de comparer les pertes (tg δ) à 1, 10 et 100 kHz pour le produit irradié B′ et celui, non irradié B. On note la présence de deux régions d'absorption Debye (I et II) : Pour le produit non irradié, l'absorption pour la région I, située vers les basses températures est nettement plus intense que pour la région II. Au contraire, *pour le produit irradié, l'intensité de la composante* II *s'est fortement accrue et la composante* I *apparaît nettement déplacée.*

Malgré la difficulté technique résultant du chevauchement des composantes I et II, la représentation Log $\nu_c - 1/T$ utilisée précédemment ([5]) permet de préciser l'effet de l'irradiation. C'est ainsi que la pente de la droite correspondante donne l'énergie d'activation U des défauts de réseau ; *on peut ainsi étudier les divers niveaux d'énergie du solide, le peuplement de ces niveaux étant donné par l'intensité des bandes de Debye.*

([6]) Une irradiation préliminaire dix fois plus faible n'avait produit, sur les propriétés diélectriques, qu'un effet légèrement supérieur aux erreurs expérimentales.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Polymérisation en phase homogène ou hétérogène : acrylonitrile en solution dans la diméthylformamide.* Note (*) de M[me] **Annette Prévot-Bernas**, présentée par M. Jean Cabannes.

Quelques travaux ont été récemment consacrés à la polymérisation en phase hétérogène [(1) à (8)]. Les premiers auteurs [(1) à (3)] ont été amenés à la constatation qualitative que la précipitation du polymère dans le milieu réactionnel conduisait à une augmentation progressive de la vitesse globale; les autres ont de plus cherché à déterminer les constantes de vitesse des réactions élémentaires.

Nous nous sommes, pour notre part, attachés à mettre en évidence, dans le cas de l'acrylonitrile, les aspects de la réaction qui sont liés au phénomène de précipitation.

Conditions expérimentales. — La polymérisation a été amorcée en irradiant les solutions par le rayonnement γ d'une source de radium (275 *mc* — 0,86 r/mn).

L'acrylonitrile (AN) a été séché sur sulfate de sodium anhydre puis distillé deux fois à la pression atmosphérique juste avant le remplissage des ampoules (É 77,8-78° C); la diméthylformamide (DMF) a été distillée une fois à la pression atmosphérique.

Les solutions à irradier étaient dégazées et distillées sous vide suivant la technique et dans l'appareil déjà décrits (5).

La progression de la réaction a été suivie par dilatométrie. Comme la précipitation du polyacrylonitrile à partir d'une solution concentrée en diméthylformamide s'effectuait mal, les mesures dilatométriques n'ont pu être contrôlées par pesée.

Résultats. — De même que Bamford, Barb et Jenkins l'avaient déjà observé dans le cas de la polymérisation thermique catalysée ou photochimique de l'acrylonitrile, la courbe, relative à l'acrylonitrile pur, qui relie le degré de conversion au temps d'irradiation, présente au début une légère courbure. Pour effectuer une comparaison des vitesses relatives à

(*) Séance du 9 décembre 1953.

(1) J. Abere, G. Goldfinger, H. Naidus et H. Mark, *J. Phys. Chem.*, 49, 1945, p. 211.

(2) J. Prat, *Mémor. Serv. Chim. État*, 32, 1946, p. 319.

(3) E. Jenckel, H. Eckmans et B. Rumbach, *Makromol. Chem.*, 4, 1949, p. 15.

(4) W. I. Bengough et R. G. W. Norrish, *Nature*, 163, 1949, p. 325; *Proc. Roy. Soc.*, A, 200, 1950, p. 301.

(5) A. Chapiro, *J. Chim. Phys.*, 47, 1950, p.747.

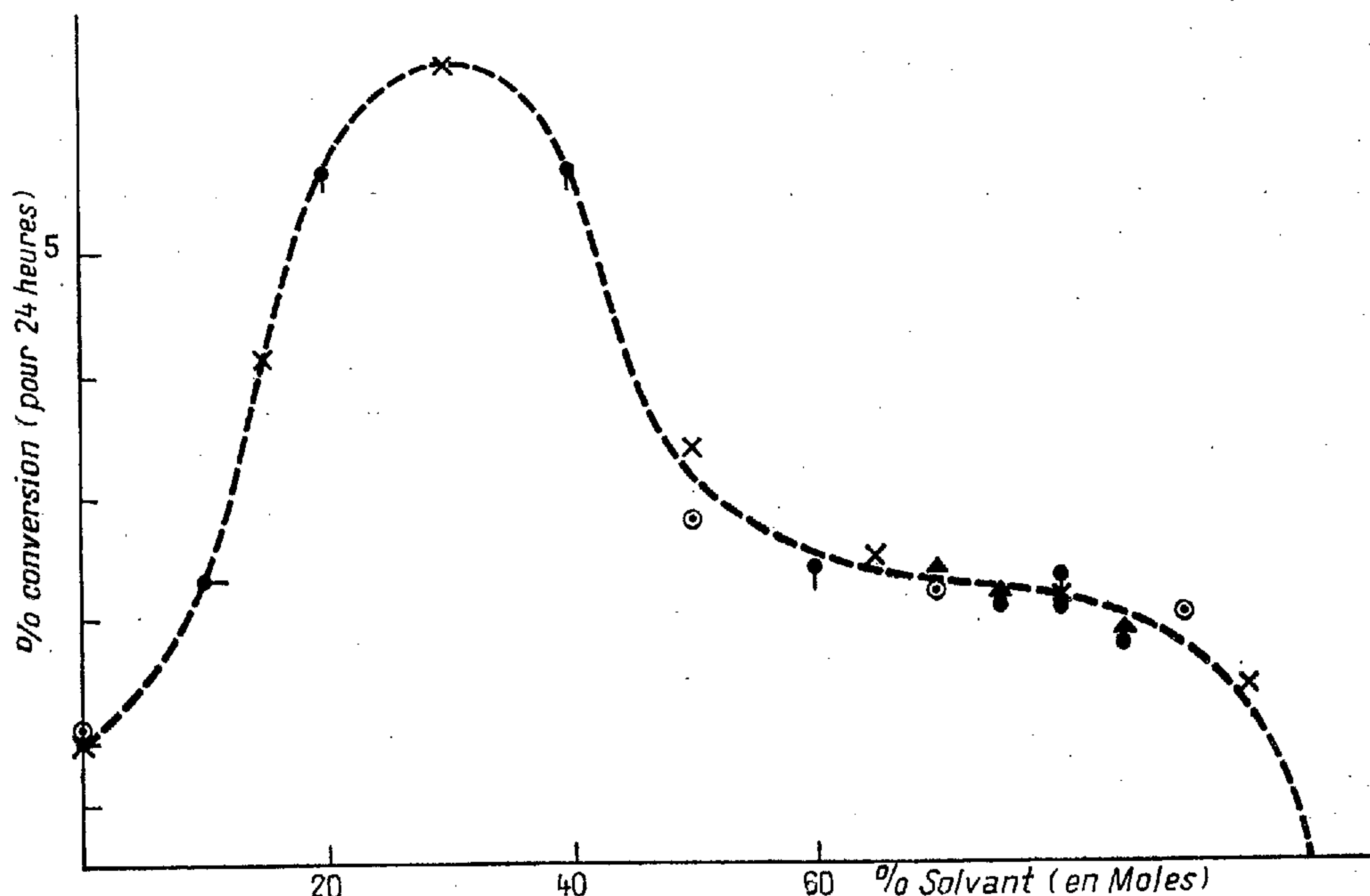
(6) J. D. Burnett et H. W. Melvilles, *Trans. Far. Soc.*, 46, 1950, p. 976.

(7) Ch. Bamford, W. G. Barb et A. D. Jenkins, *Nature*, 169, 1952, p. 1044.

(8) Ch. Bamford, A. D. Jenkins, *Proc. Roy. Soc.*, A, 216, 1953, p. 515.

différentes solutions, nous considérerons arbitrairement par la suite la valeur moyenne de la vitesse globale quand le degré de conversion est compris entre 1 et 5 %.

La postpolymérisation est très importante : alors que, dans nos conditions expérimentales, on obtient 1 à 1,1 % de radiopolymère en 24 h, la postpolymérisation consécutive à une radiopolymérisation arrêtée à 6 %, fournit, pendant les premières 24 h, 0,3 % de polymère.



Si l'on polymérise l'acrylonitrile en présence de quantités croissantes de diméthylformamide, on note d'abord, par rapport à l'ampoule témoin d'acrylonitrile pur, une très forte augmentation de la vitesse globale. Puis, pour des solutions contenant plus de 30 moles de diméthylformamide pour 100 moles de mélange, on observe une chute rapide de la vitesse globale, probablement due à une diminution de la vitesse de propagation par adsorption préférentielle du solvant sur le polymère qui apparaît très gonflé.

Pour une solution de 70 % de diméthylformamide (si l'on arrête la réaction au-dessous de 10 % de conversion) et pour des concentrations plus élevées en diméthylformamide, la polymérisation s'effectue en milieu homogène, on n'observe plus alors d'accélération initiale [Bamford et Jenkins ([8]) l'ont déjà souligné] ni aucune postpolymérisation.

Conclusions. — Ces deux effets sont donc bien liés à la formation de polymère précipité. La polymérisation par rayonnement qui ne nécessite

pas l'usage de catalyseur permet ici de rejeter l'hypothèse formulée par Prat selon laquelle l'accélération serait due à la formation d'un complexe monomère-catalyseur.

Tout ce que l'on peut dire c'est que les extrémités actives des chaînes doivent être très masquées, du moins en solution aqueuse, car la vitesse de postpolymérisation ne semble pas affectée par l'addition d'un puissant agent de transfert (cystéine).

CHIMIE PHYSIQUE. — *Entropie de fusion et allure des courbes cryométriques.* Note (*) de M. **Yves Doucet**, transmise par M. Eugène Darmois.

La courbe cryométrique, représentant la variation de l'abaissement molaire en fonction de la concentration exprimée par la fraction molaire du corps dissous, admet à l'origine, une tangente dont la pente est positive si l'entropie molaire de fusion du solvant, non dissociable, est plus grande que 4 cal/degré, et négative pour les composés à symétrie sphérique dont l'entropie de fusion est plus petite que 4 cal/degré. Si le solvant est totalement dissocié en ses ions, le signe de la pente dépend, dans un cas simple, du rapport du nombre d'ions du corps dissous à celui du solvant.

1. *Solvant et corps dissous non dissociés.* — La loi expérimentale de Raoult qui s'écrit, en fonction de la fraction molaire x_2 du corps dissous,

$$\lim_{x_2 \to 0}\left(\frac{\Delta t}{x_2}\right) = \lambda$$

ne donne aucun renseignement sur l'abaissement molaire aux concentrations finies, même pour une solution qui suit la loi tonométrique de Raoult à toutes concentrations.

Il faut utiliser l'expression

$$\operatorname{Log} x_1 f_1 = \frac{L}{R}\left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}\right) + \Delta c f(T)$$

dans laquelle x_1 est la fraction molaire du solvant, f_1 son coefficient d'activité, L sa chaleur molaire de fusion à la température de fusion T_0, et T la température d'équilibre de la phase liquide (solution) avec la phase solide (solvant pur).

Traçons la courbe cryométrique $(\Delta t/x_2) = f(x_2)$ en solution diluée. Pour cela développons en série les deux membres de l'expression ci-dessus. Posons $\lambda = (RT_0^2/L)$ et $S = (L/T_0)$, on trouve que la pente de la tangente à la courbe est, à l'origine ($x_2 = 0$ et $f_2 = 1$),

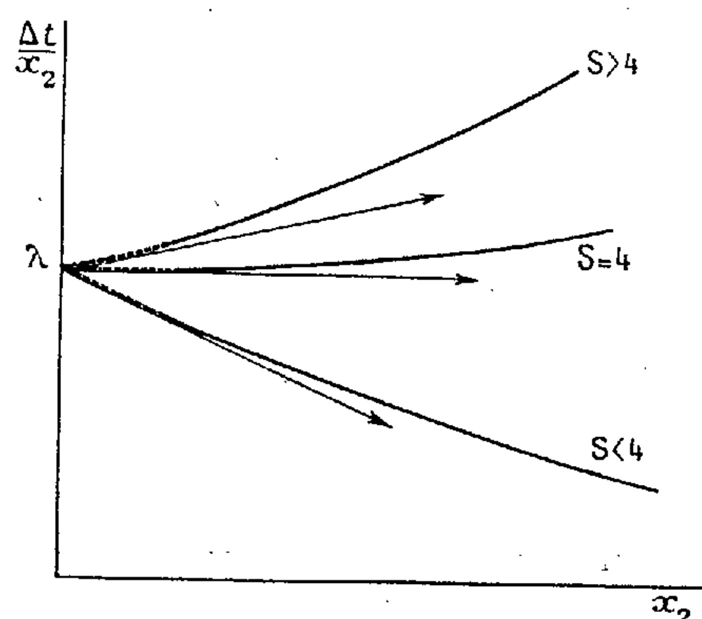
$$\frac{d}{dx_2}\left(\frac{\Delta t}{x_2}\right)_0 = \lambda\left(\frac{1}{2} - \frac{R}{S}\right).$$

(*) Séance du 9 décembre 1953.

Elle est positive si $S > 4$, ce qui est le cas général. Par exemple pour le benzène on a, avec $S = 8,46$ cal/degré,

$$\frac{\Delta t}{x_2} = 65,4 + 17,4 x_2 + 10,1 x_2^2.$$

Sur une liste de 150 solvants organiques utilisés par différents auteurs nous en avons trouvé seulement 11 dont l'entropie de fusion est plus petite que 4 cal/degré. Parmi les plus connus citons le cyclohexanol, l'urée, le camphre. Ce sont des molécules à symétrie sphérique. Ainsi il se trouve que l'allure de la courbe cryométrique est en relation avec la forme moléculaire du solvant.



2. *Solvant et corps dissous totalement dissociés.* — La formule de Schröder-Van Laar doit être remplacée par celle de Haase ([1])

$$\sum_{\beta}^{\omega} \nu_i \operatorname{Log} x_i + \nu_1 \operatorname{Log} f'_1 = \frac{L}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right) + \Delta c f(T).$$

Les ions du solvant comprennent les espèces β, γ communes avec celles du corps dissous, et les sortes $\delta \ldots \omega$ distinctes. Dans le cas particulier d'une solution idéale (sel fondu) ou d'un solvant dont le coefficient d'activité varie peu en solution diluée, le premier membre s'écrit

$$\sum_{\beta}^{\omega} \nu_i \operatorname{Log} \frac{x_1 + \frac{\nu'_i}{\nu_i} x_2}{x_1 + \frac{\nu_2}{\nu_1} x_2}$$

où ν'_i désigne le nombre d'ions du corps dissous d'espèces communes β, γ et ν_1 le nombre total d'ions de la molécule du solvant, ν_2 de celle du corps dissous.

Le développement en série, conduit comme précédemment, donne en désignant par ν le nombre des ions du soluté distincts de ceux du solvant et par

(1) *Z. f. Natur.*, 8 *a*, 1953, p. 380.

n la somme

$$n = 2\nu - \frac{\nu_2^2}{\nu_1} + \frac{\nu_\beta'^2}{\nu_\beta} + \frac{\nu_\gamma'^2}{\nu_\gamma},$$

l'expression

$$\frac{d}{dx_2}\left(\frac{\Delta t}{x_2}\right)_0 = \nu\lambda\left(\frac{n}{2\nu} - \frac{\nu R}{S}\right).$$

Le solvant étant totalement dissocié, appliquons la règle de Mlle Sutra [2], c'est-à-dire $S = 3\nu_1$. Dans le cas particulier où aucun ion n'est commun, la pente à l'origine est positive si

$$\frac{n}{2\nu_2} > \frac{2\nu_2}{3\nu_1} \quad \text{ou} \quad \frac{\nu_2}{\nu_1} < \frac{6}{7}.$$

Par exemple la tangente à l'origine de la courbe cryométrique du nitrate d'argent ($\nu_2 = 2$) dans le sulfate de potassium ($\nu_1 = 3$) a une pente positive, mais celle du sulfate de potassium dans le nitrate d'argent fondu est négative. Ce qui est d'accord avec l'expérience.

En résumé, quand on exprime la concentration par la fraction molaire, l'inclinaison de la tangente à la courbe cryométrique, menée à l'origine, peut donner des renseignements utiles sur la forme moléculaire d'un solvant organique ou sur la dissociation d'un solvant salin.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Activité superficielle et activité thermodynamique du soufre dans les alliages liquides fer-carbone-soufre.* Note (*) de MM. **Paul Kozakevitch**, **Georges Urbain** et **Max Sage**, présentée par M. Paul Pascal.

Le soufre est très tensioactif dans le système Fe-C-S. A partir de 0,08 % de S environ, le carbone n'est plus adsorbé à la surface des alliages et agit uniquement en faisant augmenter l'activité thermodynamique du soufre, dont le calcul à l'aide de mesures de la tension superficielle est proposé.

Le carbone augmente l'activité thermodynamique du soufre dans le fer et ce fait devrait entraîner une augmentation de son activité superficielle. Nous avons pensé que l'on pourrait proposer une méthode de calcul de l'activité thermodynamique relative de S faisant usage de ce phénomène.

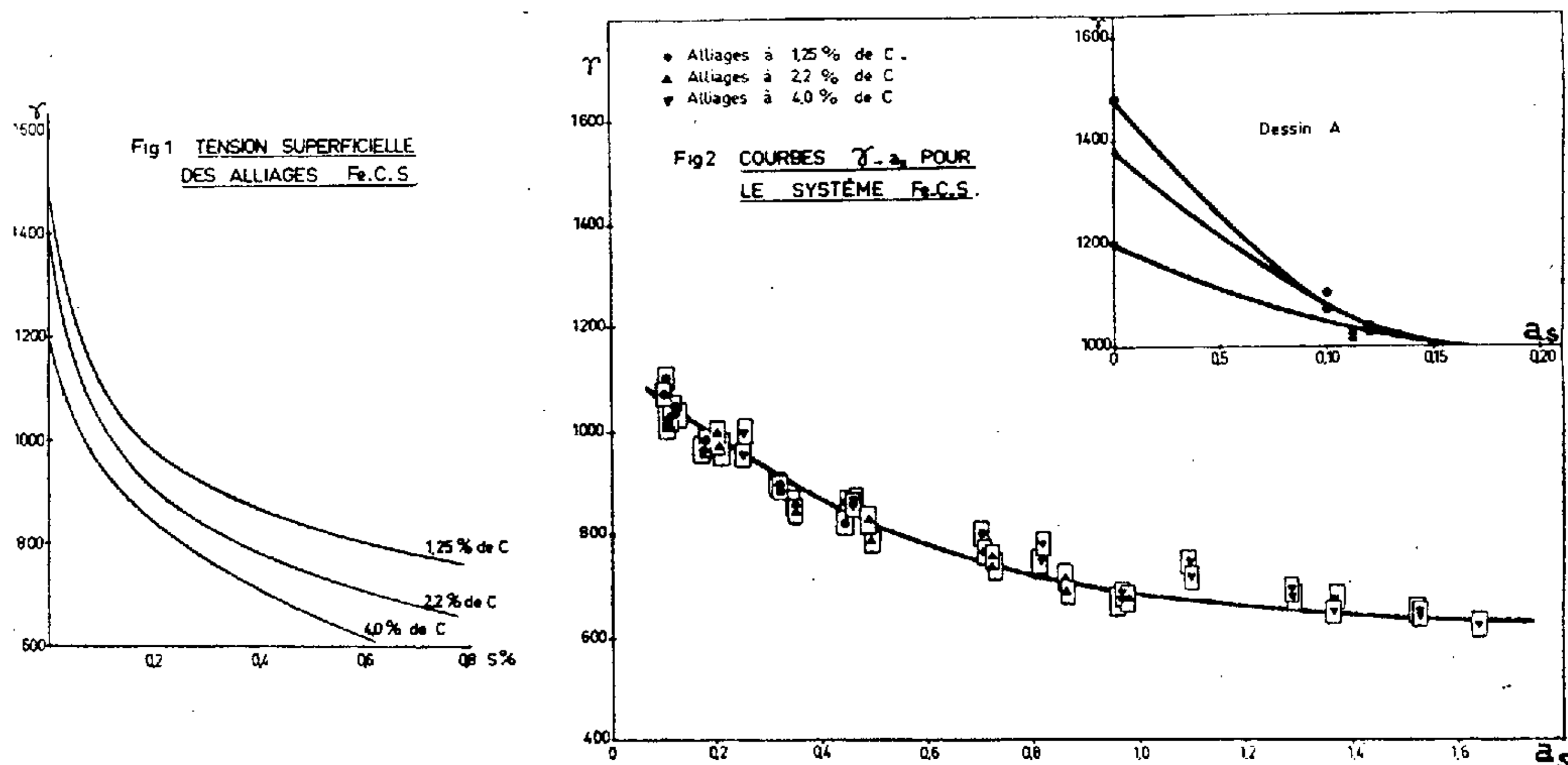
La méthode expérimentale ainsi que les calculs sont restés les mêmes que ceux utilisés dans notre recherche précédente sur la tension superficielle (γ) des alliages Fe-C [1]. Les essais ont été faits sur les alliages à 1,25, 2,2 et 4 %

(2) *Coll. électr. C. N. R. S.*, Paris, 1952.

(*) Séance du 9 décembre 1953.

(1) P. Kozakevitch, S. Chatel et M. Sage, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 2064.

de C, la teneur en S variant entre 0,08 et 0,72 %. La dispersion des résultats, à composition chimique constante, ne dépassait pas ± 45 dyne.cm^{-1}. Les résultats sont représentés sur la figure 1, où l'on a porté γ en fonction de S %. On en déduit que le soufre dissous dans les alliages Fe-C est un corps très tensioactif. La couche superficielle se trouve donc fortement enrichie en soufre (Fe S) adsorbé.



On déduit des données de Chipman, Morris et collaborateurs [2], que la variation du coefficient d'activité (f_s) du soufre avec sa concentration ne dépend ni de la température, ni de la présence de C. Le coefficient d'activité relatif ne dépend (jusqu'aux teneurs en S voisines de 0,6 %) que de la teneur en carbone. En nous laissant guider par ces considérations, nous avons calculé les activités a_s de S dans nos alliages à la température des essais en prenant comme état de référence l'alliage à 1,25 % de C et S % → 0 à 1450°. Sur la figure 2 sont portées en abscisses les valeurs de a_s ainsi calculées et en ordonnées nos valeurs de γ. Chaque point est au centre d'un rectangle dont les limites suivant les ordonnées sont fournies par les dispersions expérimentales des mesures de γ et les limites suivant les abscisses correspondent aux dispersions des déterminations de a_s. On a pris deux fois l'écart type des distributions observées par ajustement graphique des données expérimentales. On voit bien que les trois courbes, distinctes sur la figure 1, se laissent confondre (à partir de $a_s \sim 0,10$) en une seule, si l'on emploie les activités thermodynamiques du soufre au lieu des teneurs en %.

Il paraît ainsi plausible qu'aux teneurs en S au-dessus de 0,08 ou 0,12 %, selon la teneur en C, le carbone, quoique lui-même légèrement tensioactif [1],

---

[2] C. V. SHERMAN, H. J. ELVANDER et J. CHIPMAN, *J. Metals, Trans.*, **188**, 1950, p. 334-40; J. P. MORRIS et R. C. BUEHL, *J. Metals, Trans.*, **188**, 1950, p. 317-322.

n'influence le γ qu'en faisant augmenter l'activité thermodynamique de S et sans participer lui-même à la construction de la monocouche. Au contraire, dans les solutions de FeS plus étendues, aux activités égales de S ne correspondent plus les valeurs de γ égales, le carbone pénètre lui-même dans la couche et influence directement le γ. Les courbes s'écartent les unes des autres en éventail (*fig.* 2, *dessin* A).

En admettant qu'à partir des teneurs voisines de 0,08 % (courbe pour 1,25 % de C), seul FeS est adsorbé, nous avons calculé la surface occupée par 1 atome de S dans la monocouche juste aux environs de l'endroit où les courbes (1,25 et 2,2 % de C) se soudent l'une à l'autre. On trouve 11 ± 1 Å². Comme l'adsorption maximum, elle aussi, est atteinte à environ 0,08 %, il paraît vraisemblable que les courbes se confondent lorsque la monocouche devient saturée de matière adsorbée. Il s'ensuit également que la surface de 11 Å² correspond bien à l'entassement le plus dense des éléments structurels adsorbés. La maille de FeS offre deux possibilités logiques pour une couche de FeS avec les atomes de S tournés vers le sein du liquide : 6,1 Å² par atome de S pour la face (001) et 11,1 Å² pour la face (010), valeurs extrapolées à la température d'essai. Notre valeur étant pratiquement identique à celle calculée pour la face (010), il semble qu'effectivement la surface est occupée uniquement par FeS et que le carbone n'entre pas dans la structure de la couche saturée, ce qui paraît naturel, en raison de sa faible activité superficielle et de sa solubilité presque nulle dans le sulfure de fer.

Ces arguments semblent justifier le calcul de l'influence de C sur l'activité de S à l'aide de mesures de la tension superficielle (pour γ égaux, les activités de S sont les mêmes), la méthode n'étant cependant pas identique à celle proposée par A. Goard et E. K. Rideal ([3]) pour le calcul de l'effet de relargage. La méthode nous paraît susceptible d'une généralisation intéressante dans le domaine des alliages pour le calcul des variations de l'activité thermodynamique d'un composant très tensioactif provoquées par un autre composant non ou faiblement tensioactif, mais affectant fortement l'activité du corps à étudier.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur la constitution chimique des caoutchoucs partiellement chlorés.* Note de M. **Maurice Troussier**, présentée par M. Paul Pascal.

Les caoutchoucs chlorés sont le plus souvent préparés en faisant réagir le chlore gazeux sur la gomme dissoute dans le tétrachlorure de carbone. Chlorés à refus dans ces conditions, ils titrent 65,5 % de chlore et répondent à la formule $(C_{10}H_{11}Cl_7)_n$ proposée par G. Bloomfield ([1]). R. Allirot ([2]) a montré

([3]) *J. Chem. Soc.*, **127**, 1925, p. 1668; Sven Palitzsch, *Z. Phys. Chem.*, **147**, 1930, p. 54; P. P. Kozakevitch et N. S. Kozakevitch, *Z. Phys. Chem.*, **150** A, p. 370.

que ces produits, ainsi que les caoutchoucs un peu moins chlorés (45 à 65 % de chlore), présentent une grande dispersion moléculaire, mais sont homogènes par leur composition chimique et leur structure.

Les caoutchoucs peu chlorés, au contraire, sont constitués, d'après G. J. Van Amerongen et ses collaborateurs [3], par des macromolécules différentes non seulement par leurs dimensions mais aussi par leur composition.

Les travaux résumés dans la présente Note faisant suite à ceux d'Allirot, visent à préciser l'évolution de la composition des caoutchoucs en fonction de leur teneur en halogène.

Divers échantillons ont été préparés par action ménagée du chlore dilué de vingt fois son volume d'azote sur une solution à 1,5 % de caoutchouc dans le tétrachlorure de carbone. Ces opérations sont effectuées en deux heures environ à 25° C. La quantité approximative de chlore à mettre en jeu pour obtenir un produit de titre donné est calculée à partir des réactions proposées par Bloomfield [1]. Les produits obtenus sont fractionnés par additions successives d'alcool méthylique à leurs solutions toluéniques et la teneur en chlore de chaque fraction déterminée par semi-microanalyse selon la méthode de Parr [4].

L'étude d'échantillons à 9,2, 17,4, 26, 28,3, 36, 38,5 et 44 % de chlore (titre moyen) nous apporte les résultats suivants :

Les quatre premiers échantillons sont fortement hétérogènes dans leur composition chimique, mais contiennent tous une fraction 1 titrant de 32 à 33 % de chlore à côté de produits souvent fort peu chlorés. D'autre part, les premières fractions représentent respectivement 12,6, 32,4, 61 et 72 % du produit total pour des échantillons titrant globalement 9,2, 17,4, 26 et 28,3 % de chlore. En extrapolant graphiquement ces résultats en fonction du titre moyen des caoutchoucs partiellement chlorés correspondants, nous constatons que vers 34-35 % de chlore, la fraction 1 représenterait la totalité de l'échantillon. Autrement dit, un caoutchouc à 34-35 % doit être de composition sensiblement homogène. Mais les teneurs en chlore des premières fractions laisseraient prévoir l'homogénéité vers 32-33 %. Cette anomalie n'est qu'apparente. En effet, un nouveau fractionnement de ces premières fractions montre qu'elles contiennent toutes des constituants à 34-35 % de chlore et que leur titre moyen légèrement inférieur provient de molécules moins chlorées entraînées au cours du premier fractionnement.

Par contre, ainsi que le montrent les nombres du tableau ci-après, toutes

---

(1) *J. Chem. Soc.*, 1943, p. 289.

(2) *J. Chim. Phys.*, 49, 1952, p. 422.

(3) G. J. Van Amerongen, C. Koningsberger et G. Salomon, *J. Polym. Science*, 5, 1950, p. 639.

(4) *J. Amer. Chem. Soc.*, 30, 1908, p. 764.

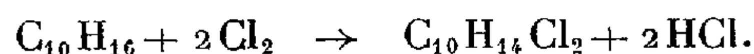
les fractions des produits titrant globalement plus de 35 % de chlore ont des teneurs en halogène sensiblement égales, ce qui démontre leur homogénéité de composition.

Échantillon à 36 % de chlore.		Échantillon à 38,5 % de chlore.		Échantillon à 44 % de chlore.	
Fraction.	% de chlore.	Fraction.	% de chlore.	Fraction.	% de chlore.
1	36,0	1	38,5	1	44,5
2	36,2	2	39,0	2	44,3
3	36,1	3	39,0	3	44,5
4	36,1	4	38,0	4	43,0
5	34,0				

La dernière fraction de ces échantillons est cependant légèrement moins chlorée que les autres. Ceci doit être attribué, tout au moins en partie, à la présence d'impuretés.

De cette étude et des résultats précédemment obtenus par Allirot, il est possible de conclure que les caoutchoucs chlorés, fortement hétérogènes dans leur composition jusqu'à 34-35 % de chlore, deviennent ensuite sensiblement homogènes.

Notons que le titre, 34,6 % de chlore, correspond à un atome de chlore fixé par enchaînement isoprénique (en C_5) du caoutchouc, et que conformément au mécanisme proposé par Bloomfield (1) il caractérise aussi la fin du premier stade de la chloration,



$$C_{10}H_{16} + 2Cl_2 \rightarrow C_{10}H_{14}Cl_2 + 2HCl.$$

ÉLECTROCHIMIE. — *Contribution à l'étude de la diffusion des ions à travers les revêtements métalliques électrolytiques.* Note (*) de M. **Jean Royon**, transmise par M. Eugène Darmois.

Dans une précédente Note (1), on a exposé une méthode d'étude des propriétés des revêtements métalliques électrolytiques fondée sur la diffusion d'ions radioactifs provenant du métal sous-jacent à travers les pores du revêtement dans une solution d'un sel de ce même métal de base.

On a ainsi été amené à définir la notion de « temps de passage » : temps nécessaire pour qu'apparaisse en solution une radioactivité décelable.

On a vu que, dans le cas de revêtement de chrome sur cuivre, il existait une loi expérimentale reliant le « temps de passage » à l'épaisseur du revê-

(*) Séance du 9 décembre 1953.

(1) M. Bonnemay, H. Makram et J. Royon, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 955.

tement, de la forme

$$\mathrm{Ln}\,T = Ae + B,$$

T, temps de passage; *e*, épaisseur; A et B, indépendant de *e*.

On a entrepris une étude analogue pour les revêtements de cuivre en utilisant comme métal support du cuivre pur car ce métal s'irradie très bien.

On a utilisé un bain de cuivrage classique dont la composition est la suivante :

Sulfate de suivre	200 g/l
Acide sulfurique....................	50 g/l

Pour avoir un dépôt de bonne qualité, il est nécessaire de faire l'électrolyse à une température de 65° et à une densité égale à 10 A/dm².

On immerge les éprouvettes de cuivre cuivré dans une solution de sulfate de cuivre et l'on suit la radioactivité de la solution : on obtient des courbes d'activité isotopique où l'on représente la variation de l'activité de la solution toutes corrections faites, en fonction du temps qui ont l'aspect donné sur la figure 1, on constate que l'activité n'apparaît qu'au bout du temps T pour croître ensuite régulièrement.

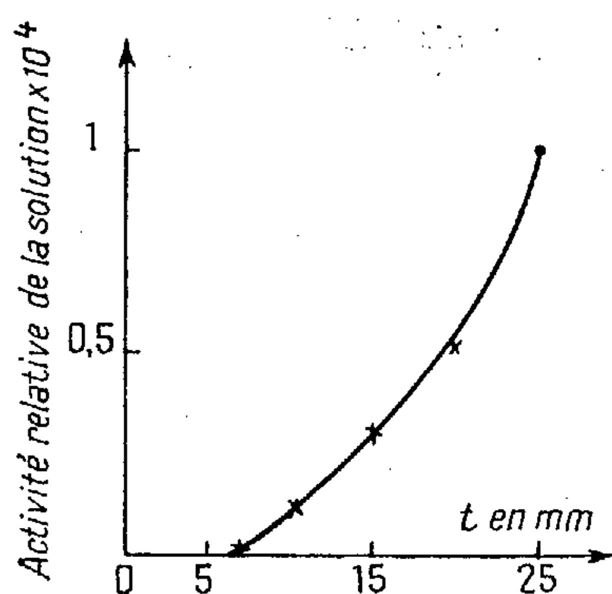


Fig. 1.

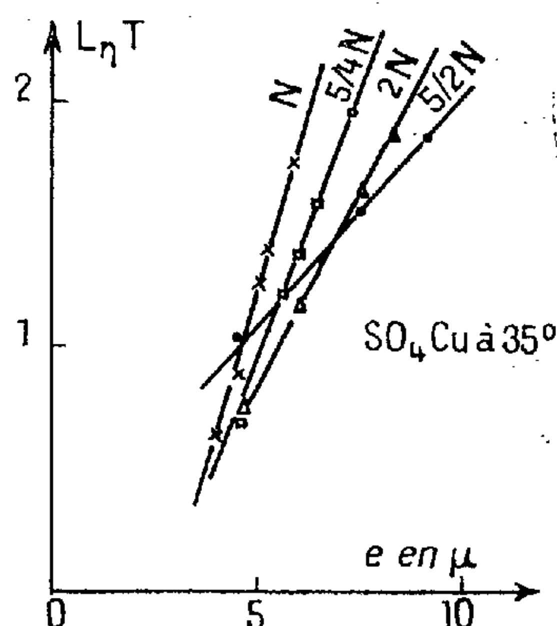


Fig. 2.

Si l'on étudie la façon dont varie ce temps de passage en fonction de l'épaisseur du revêtement, on observe qu'il croît très vite, et si l'on trace des courbes en portant en ordonnées le logarithme du temps de passage en fonction de l'épaisseur du revêtement, on obtient des droites visibles sur la figure 2.

On voit donc que la loi expérimentale trouvée dans le cas des revêtements de chrome sur cuivre et celle trouvée dans le cas cuivre sur cuivre ont la même forme et s'expriment par

$$\mathrm{Ln}\,T = Ae + B.$$

A et B étant dépendants de la température et de la concentration de la solution diffusante et de la nature du métal de revêtement.

D'autre part, H. Makram ([2]) a trouvé que le terme A" dans le cas chrome sur cuivre était une fonction linéaire de l'inverse de la concentration de la solution.

De même, dans le cas du cuivre, les expériences faites à 35° montrent que l'on observe une variation semblable (*fig.* 3).

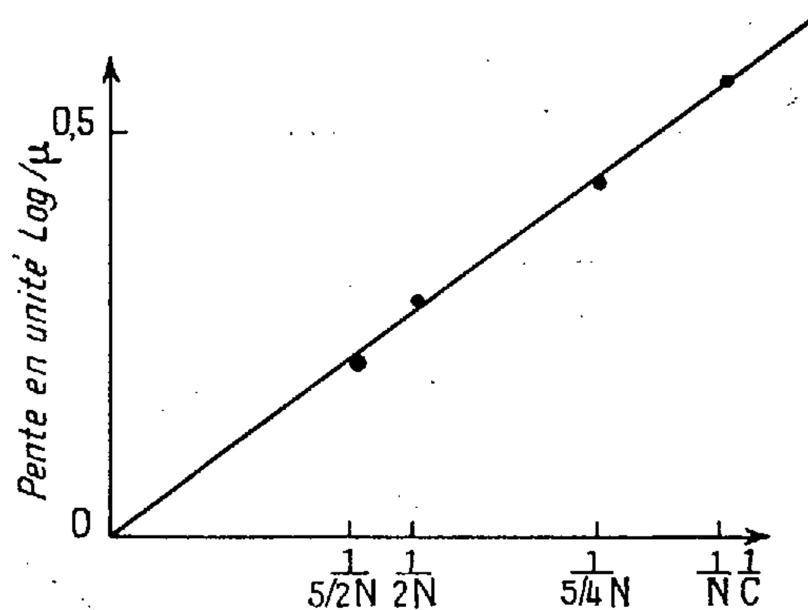


Fig. 3.

En résumé, les caractères du phénomène de diffusion à travers les revêtements semblent qualitativement les mêmes quand on passe, pour un même métal sous-jacent, des dépôts de chrome aux dépôts de cuivre.

RADIOCHIMIE. — *Possibilité du microdosage du carbone dans les composés organiques par la réaction nucléaire* $^{12}_{6}C$ (*d*, *n*) $^{13}_{7}N$. Note de M. **Pierre Süe**, présentée par M. Frédéric Joliot.

Quelques résultats expérimentaux permettent de penser que le microdosage du carbone dans certains composés organiques doit être possible en mesurant directement l'activité du radioazote : les substances organiques étant irradiées et mesurées dans des microtubes en silice.

Récemment ([1]) nous avons dosé des traces de carbone dans le fer, l'acier et divers métaux. La méthode consistait à extraire par Kjedhal le radioazote formé dans la réaction C(*d*, *n*)N. Des expériences ont montré que le microdosage du carbone, dans certaines substances organiques, doit être possible en comparant, cette fois directement, l'activité d'un témoin à celle des échantillons à doser. Ceux-ci étaient placés dans des microtubes en silice, que l'on fixait sur le porte-cible dans le faisceau extérieur de deutons à quelques centimètres de la fenêtre de sortie.

([2]) *Comptes rendus*, **236**, 1953, p. 920.

([1]) Ph. Albert, G. Chaudron et P. Süe, *Bull. Soc. Chim.*, fasc. **11-12**, 1953, p. C. 97.

La radioactivité mesurée totalise les impulsions dues : au fluor radioactif obtenu sur l'oxygène ${}^{16}_{8}O(d, n){}^{17}_{9}F$, au radiosilicium ${}^{30}_{14}Si(d, n){}^{31}_{14}Si$, provenant tous deux du tube de silice, et au radioazote, produit sur le carbone. Les périodes étant assez différentes : F = 1,1 mn, N = 10 mn, Si = 2,65 h, il est possible, en laissant décroître la période courte du radiofluor, de séparer sur la courbe de décroissance les périodes du radioazote et du radiosilicium.

Les tubes de silice obtenus par étirement ont une longueur et un diamètre extérieur, moyens, de 20 mm et 2/10ᵉ de millimètre; les liquides organiques y sont introduits par capillarité, les substances solides, étant, au préalable, fondues. Scellés aux extrémités, ces tubes résistent très bien à l'irradiation, la goutte initiale de produit s'étant simplement fragmentée dans toute la longueur du tube. Les deutons franchissent la paroi de 5/100ᵉ de millimètre en moyenne. La masse du composé organique est calculée à partir de son volume mesuré au microscope et de sa densité (poids moyen 100 μg), celle du tube de silice est déterminée à la microbalance moyenne 1,7 mg).

La durée d'irradiation a été choisie arbitrairement égale à 5 mn. Pour la mesure, les échantillons sont placés dans une fine rainure d'un porteur, centré sous un compteur cloche. Les mesures d'activité sont commencées 15 mn après la fin d'irradiation, lorsque l'activité du radiofluor a disparu. Quelques déterminations sont faites au cours des trois heures suivantes afin de pouvoir tracer avec précision la courbe de décroissance du radiosilicium qui sera retranchée de l'activité totale pour obtenir celle du radioazote.

Pour une même masse de carbone, les activités diffèrent en général, car l'intensité du faisceau de deutons varie d'une expérience à l'autre. Afin que le dosage soit réalisable, il faut comparer les activités du radioazote à un même flux de deutons; il est, pour cela, très commode de choisir comme référence l'activité du radiosilicium qui est directement proportionnelle à l'intensité.

Dans les conditions décrites ici, la relation suivante a été déterminée : 100 impulsions de radioazote correspondent à 0,31 μg de carbone, quand 100 μg de silice ont une activité de 100 impulsions par minute (en silicium, 2,65 h). Les valeurs du tableau ci-après ont été calculées.

Les écarts observés ne proviennent pas d'erreurs dans le tracé des courbes de décroissance ou dans la mesure des volumes au microscope, mais des conditions d'irradiation. En effet, dans chacun des essais, l'activité spécifique des 5 à 6 tubes de silice, qui devrait être la même, variait considérablement dans le rapport de 1 à 2. S'il est possible d'améliorer les irradiations, nous pourrons attendre une précision plus grande.

En irradiant à saturation la substance organique de façon à obtenir le maximum d'activité, on calcule que l'on pourrait, dans nos conditions

opératoires, détecter 0,015 μg de carbone soit 1/100 000 de millimètre cube de tétraline. L'activité du radioazote serait de 200 imp/mn, ce qui permettrait de contrôler pendant deux périodes la décroissance du ^{13}N. Il faudrait toutefois que les tubes de silice soient beaucoup plus fins que ceux que nous avons utilisés, afin que l'activité du radiosilicium ne soit pas trop importante vis-à-vis de celle du radioazote, et il y a là une sérieuse difficulté.

Tétraline. Carbone (μg)		Naphtalène. Carbone (μg)		Benzène. Carbone (μg)	
mis.	trouvé.	mis.	trouvé.	mis.	trouvé.
29	25 / 32	75	96	49	54
–	–	92	105 / 95	153	187
98	93	69,2	55 / 58	–	–
131	139 / 153	153	144	–	–
55	77 / 49	–	–	–	–
90	76 / 125	–	–	–	–

Par ailleurs, l'activité trouvée sur la silice montre que la section efficace est élevée, ce qui permet d'envisager le dosage du silicium. On calcule qu'à saturation, 0,05 μg donnerait à la fin d'irradiation 50 imp/mn. De même, l'activité du radiofluor dû à l'oxygène de la silice est très élevée et sa décroissance peut être suivie pendant 10 à 15 mn, permettant de détecter environ 0,01 μg d'oxygène, dont l'activité à la fin d'irradiation serait de 1000 imp/mn.

CHIMIE THÉORIQUE. — *Sur les barrières de potentiel caractérisant les réactions d'addition en un temps sur les liaisons des chaînes polyéniques comportant un substituant ou un hétéroatome.* Note (*) de M. **Odilon Chalvet** et Mme **Monique Roux**, présentée par M. Louis de Broglie.

Dans une Note récente O. Chalvet et M. Roux (1) ont donné les valeurs des contributions des électrons π aux barrières de potentiel lors de réactions de

(*) Séance du 30 novembre 1953.

(1) *Comptes rendus*, **237**, 1953, p. 1521.

$\alpha_X - \alpha_C$.	Nombre d'atomes de carbone. 3.	5.	7.		Nombre d'atomes de carbone. 4.	6.	8.	
+2......	–	2,074	2,219	X porte 1 électron	3,016	2,786	2,706	Nucléophiles
+1......	–	2,248	2,331		3,141	2,885	2,783	
+0,5....	–	2,411	2,439		3,268	2,982	2,859	
0......	–	2,636	2,591		3,472	3,134	2,975	
−0,5....	–	2,895	2,758		3,760	3,335	3,120	
−1......	–	3,139	2,900		4,139	3,537	3,252	
−2......	–	3,452	3,068		5,016	3,786	3,402	
+2......	–	**3,669**	**3,283**	X porte 2 électrons	**3,211**	**2,856**	**2,742**	
+1......	–	**3,780**	**3,371**		**3,411**	**2,991**	**2,839**	
+0,5....	–	**3,883**	**3,455**		**3,589**	**3,116**	**2,932**	
0......	–	**4,050**	**3,591**		**3,854**	**3,307**	**3,073**	
−0,5....	–	**4,307**	**3,786**		**4,236**	**3,561**	**3,249**	
−1......	–	**4,655**	**4,001**		**4,757**	**3,828**	**3,414**	
−2......	–	**5,509**	**4,257**		**6,211**	**4,160**	**3,603**	
+2......	–	2,763	2,643	X porte 1 électron	2,602	2,566	2,557	Radicalaires
+1......	–	2,693	2,616		2,523	2,537	2,542	
+0,5....	–	2,653	2,599		2,487	2,522	2,534	
0......	–	2,636	2,591		2,472	2,516	2,530	
−0,5....	–	2,653	2,599		2,487	2,522	2,534	
−1......	–	2,693	2,616		2,523	2,537	2,542	
−2......	–	2,763	2,643		2,602	2,566	2,557	
+2......	–	**2,499**	**2,526**	X porte 2 électrons	**2,797**	**2,636**	**2,593**	
+1......	–	**2,533**	**2,540**		**2,793**	**2,644**	**2,598**	
+0,5....	–	**2,570**	**2,558**		**2,808**	**2,657**	**2,607**	
0......	–	**2,636**	**2,591**		**2,854**	**2,689**	**2,628**	
−0,5....	–	**2,736**	**2,639**		**2,955**	**2,749**	**2,663**	
−1......	–	**2,853**	**2,691**		**3,203**	**2,828**	**2,704**	
−2......	–	**3,027**	**2,761**		**3,796**	**2,940**	**2,757**	
+2......	–	3,452	3,068	X porte 1 électron	5,016	3,786	3,403	Électrophiles
+1......	–	3,138	2,900		4,141	3,537	3,251	
+0,5....	–	2,895	2,758		3,768	3,335	3,119	
0......	–	2,636	2,591		3,472	3,134	2,975	
−0,5....	–	2,411	2,434		3,268	2,982	2,859	
−1......	–	2,248	2,331		3,141	2,885	2,784	
−2......	–	2,074	2,218		3,016	2,786	2,706	
+2......	–	**3,188**	**2,951**	X porte 2 électrons	**2,383**	**2,417**	**2,444**	
+1......	–	**2,978**	**2,825**		**2,175**	**2,296**	**2,357**	
+0,5....	–	**2,812**	**2.717**		**2,027**	**2,197**	**2,282**	
0......	–	**2,636**	**2,591**		**1,854**	**2,071**	**2,183**	
−0,5....	–	**2,494**	**2,480**		**1,675**	**1,936**	**2,077**	
−1......	–	**2,408**	**2,407**		**1,523**	**1,828**	**1,995**	
−2......	–	**2,338**	**2,336**		**1,382**	**1,720**	**1,911**	

substitutions nucléophiles, radicalaires (2) et électrophiles sur un certain nombre de polyènes substitués ou hétéroatomiques; ils complètent ici leur travail par un tableau résumant les mêmes contributions aux barrières de potentiel ou énergie d'ortho-localisation, toujours calculées selon la technique de Wheland (3), mise en jeu lors de réaction d'addition, sur la liaison extrême opposée à X.

Les auteurs ont jugé utile de faire figurer dans le tableau les barrières de potentiel nucléophiles et électrophiles; dans ce premier type d'addition les quatre électrons nécessaires pour former les deux liaisons nouvelles sont fournis par le réactif, alors que dans le deuxième type ils sont fournis par la molécule, certains auteurs admettent de tels mécanismes.

Les remarques de la Note précédente s'appliquent également ici. Dans le même ordre d'idées on a évalué à l'aide d'une méthode due à Brown (4) les contributions des électrons π aux barrières de potentiel de réaction d'addition radicalaire en un temps sur les liaisons 7.8 et 5.6 des 5.6 et 7.8-benzacridines. La 7.8-benzacridine possède une énergie d'ortholocalisation de $-3,014\,\beta$ elle réagirait donc plus vite vis-à-vis d'un réactif d'addition radicalaire que la 5.6-benzacridine dont l'énergie d'ortholocalisation est de $-3,075\,\beta$.

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Effet de solvant sur la réactivité des tétraalcoylstannanes à l'égard des acides carboxyliques.* Note de MM. **Michel Lesbre** et **René Dupont**, présentée par M. Paul Pascal.

Les auteurs ont observé des clivages importants des dérivés alcoylés SnR_4 par les acides organiques, au sein de solvants neutres ou faiblement basiques, au sens de Lewis.

Si dans le procédé de Tschugaeff-Zerewetinoff (1) on remplace l'halogénure de méthyl-magnésium par un autre organométallique moins réactif (stannanes, plombanes ou zinciques) (2), on obtient pour le dosage de l'hydrogène mobile des valeurs trop basses, mais suffisamment définies pour permettre d'établir une échelle de réactivité desdits composés.

---

(2) Par extension du cas des substitutions le terme radicalaire est adopté ici lorsque chacun des atomes du réactif formant une nouvelle liaison avec l'hydrocarbure est supposé contribuer à l'établissement de cette liaison dans le complexe intermédiaire en fournissant un électron.

(3) *Voir* à ce sujet : Brown, *Australian J. Sc. Res.*, **2**, 1949, p. 564; Chalvet, *Thèse de Doctorat*, Paris, 1953.

(4) *J. Chem. Soc.*, **438**, 1951, p. 1955.

(1) Tschugaeff, *Ber.*, 35, 1902, p. 3912; Zerewetinoff, *Ber.*, **40**, 1907, p. 2023.

(2) Haurowitz, *Mikrochemie*, **6**, 1929, p. 88.

Ainsi Nelson (³) en 1937 établit qu'à 100° C, l'étain tétraéthyle dissous dans l'oxyde de *n*-butyle ne réagit pratiquement pas sur les composés organiques à hydrogène actif (groupements —COOH, —OH, —SH, —SeH). Dans ce même solvant, Gilman et Nelson (⁴) observèrent par contre des clivages importants du plomb-tétraéthyle, notamment par les thiodérivés et les composés hydroxylés.

Reprenant les expériences de ces auteurs, dans des conditions quelque peu différentes (sans solvant et sur du gel de silice pulvérisé comme catalyseur) nous avons montré qu'en fait les tétraalcoylstannanes symétriques subissent des réactions de clivage assez prononcées de la part des acides carboxyliques les plus dissociés.

Dans l'ampoule de l'appareil classique de Zerewetinoff, on introduit d'une part 0,001 mol de stannane, d'autre part un excès de réactif (50 %) par rapport à la quantité théorique calculée en supposant un clivage total des quatre radicaux, ainsi que 50 mg de lévilite. On balaye alors l'appareil par un courant d'azote purifié, et on immerge l'ampoule dans l'eau bouillante. Lorsque tout dégagement gazeux a cessé, on procède à la lecture du volume d'hydrocarbure dans le nitromètre, et l'on ramène aux conditions normales V (0,760).

TABLEAU I.

Acides.	$Sn(CH_3)_4$. $V_0(CH_4)$. (cm^3).	$Sn(C_2H_5)_4$. $V_0(C_2H_6)$. (cm^3).	$Sn(C_3H_7)_4$. $V_0(C_3H_8)$. (cm^3).	$Sn(C_4H_9)_4$. $V_0(C_4H_{10})$. (cm^3).
Trichloracétique	51,5	48	41,5	38
Dichloracétique	41	38	30	21,5
Monochloracétique	32	31	28	19,5
Formique	–	14,5	8	3,1
Thioglycolique	–	11,5	3,2	0,6

L'acide acétique et les thiols ne donnent qu'un clivage imperceptible. Ces résultats font apparaître clairement l'influence négative du solvant dans les expériences des auteurs précités : l'oxyde de *n*-butyle et le dioxane sont des bases de Lewis, qui par leur effet neutralisant sont susceptibles d'atténuer très fortement les réactions de clivage des organométalliques à faible réactivité, comme les stannanes symétriques.

Nous avons donc été amenés à étudier systématiquement l'influence de la basicité des solvants, sur le clivage des dérivés SnR_4. La méthode spectroscopique de Gordy (⁵) permet d'évaluer la constante de basicité : considérant le spectre d'absorption infrarouge des solutions molaires de

(³) *Iowa State Coll. J. Sc.*, 42, 1937, p. 145.

(⁴) *J. Amer. Chem. Soc.*, 59, 1937, p. 936.

(⁵) *J. Chem. Phys.*, 7, 1939, p. 93 et 8, 1940, p. 170.

deutérométhanol (composé de référence choisi en raison de sa haute solubilité) on observe pour la bande —OD des déplacements $\Delta\mu$ liés à la constante de basicité des solvants par la relation

$$\Delta\mu = 0{,}0147 \log K + 0{,}194 \qquad \text{(Gordy et Stanford) (}^6\text{)}.$$

Le tableau II résume nos résultats pour l'étain tétraéthyle. Chaque essai étant effectué comme précédemment, mais avec 4 cm³ de solvant, on mesurait le volume d'éthane dégagé en 1 h 30 mn.

TABLEAU II.

Solvant.	$\Delta\mu$.	$CHCl_2$—COOH (cm³).	H—COOH (cm³).
Bromure d'éthylène	0,0	37,5	13
Oxyde de phényle	0,02 (?)	37,5	Hétérogène
Chlorobenzène	0,02	36	10
Bromobenzène	0,0	36	10,5
m-xylène	(?)	35	9,5
Nitrobenzène	0,04	34,5	9
Anisole	0,10	32,5	6
Acétophénone	0,11	20,5	4
Isobutylcétone	0,12	16,5	2,5
Oxyde de *n*-butyle	0,16	8	0,5
Oxyde d'isoamyle	0,16	8	0,5
Cyclohexanone	0,17	7,5	0
Dioxane	0,14	5	–

On constate une corrélation nette entre le volume d'éthane dégagé et la basicité du solvant exprimée en $\Delta\mu$. On peut noter que la cyclohexanone dont la constante diélectrique est pourtant plus élevée, donne un clivage bien moins important que l'anisol.

Cette méthode permettrait d'établir de façon simple et rapide le degré de basicité approché d'un solvant.

CHIMIE DES COMPLEXES. — *Série nouvelle de bismuthotartrates cristallisés.* Note de M. **Maurice Girard**, présentée par M. Marcel Delépine.

Si l'oxyde d'antimoine fournit facilement avec les bitartrates alcalins des complexes cristallisés dont le type est l'émétique ordinaire $C_4H_4O_7SbK$, $1/2\,H_2O$, par contre il ne semble pas que, dans le cas du bismuth, on ait pu isoler les émétiques correspondants à l'état cristallisé.

Un nombre important de combinaisons tartrobismuthiques ont cependant été décrites, mais la plupart paraissent correspondre à des sels doubles ou à des mélanges, plutôt qu'à des composés définis.

---

(6) *J. Chem. Phys.*, 9, 1941, p. 210.

Dans le cadre limité de dérivés bismuthotartriques analogues à l'émétique, c'est à dire présentant la liaison complexe du bismuth avec les groupes oxhydrilés de l'acide tartrique, on peut résumer les acquisitions actuelles de la façon suivante :

Il existe un complexe bismuthotartrique $C_4H_5O_7Bi$, nH_2O, découvert par A. Rosenheim et W. Vogelsang [1] et dont la techniqne de préparation a été minutieusement décrite par M. Picon [2]. Ce dérivé possède une réaction acide; neutralisé par les alcalis, il fournit des solutions aqueuses stables.

Il peut fixer, dans certaines conditions, une nouvelle molécule d'acide *d*-tartrique pour former un composé cristallisé $(C_4H_6O_6)(C_4H_3O_6)Bi, 3H_2O$, insoluble dans l'eau.

Traités par l'ammoniaque, les deux complexes précédents mono- et ditartrobismuthiques, conduisent l'un et l'autre au même sel monoammoniacal cristallisé, insoluble dans l'eau $C_4H_2O_6BiNH_4$.

Quant à la recherche de sels alcalins (K, Na), elle a jusqu'ici abouti, soit à l'obtention de solutions sirupeuses incristallisables [3], soit à la précipitation par l'alcool de produits amorphes dont la teneur en bismuth est variable (35 à 42 %, *Pharmacopée anglaise*, 1949).

A. Schwarzenberg [4] a prétendu avoir isolé un composé cristallisé de formule $C_4H_2O_6BiK$, mais la préparation de ce dernier n'a pu être reproduite par les différents auteurs [1], qui l'ont tentée.

Nous avons réussi à préparer de nouveaux sels complexes en employant deux méthodes différentes.

1° On part d'acide *d*-tartrique plus ou moins salifié par un alcali; on le fait réagir avec des formes variées d'oxyde ou d'hydroxydes de bismuth.

2° On part du complexe acide bismuthotartrique, et on étudie dans quelles conditions il peut donner des sels amorphes ou cristallisés.

Les mesures polarimétriques effectuées pour la première méthode montrent l'existence en solution de bismuthotartrates possédant un pouvoir rotatoire gauche élevé, variable avec la concentration, et une dispersion α_I/α_J voisine de 2,20. La déviation est proportionnelle à la quantité de bismuth entrée dans le complexe. Le rapport Bi/TH_2 peut s'élever jusqu'à 1 et au delà. La valeur du pH joue un rôle capital; les émétiques bismuthiques sont du type « complexe imparfait » et présentent une zone de stabilité entre les pH 6 et 7.

Le tartrate de bismuth employé dans la seconde méthode est considéré comme un acide; cependant son spectre infrarouge [5] ne présente pas la fréquence du groupement C=O; il ressemble beaucoup au contraire à celui

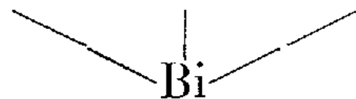
---

(1) *Z. anorg. Chem.*, 48, 1906, p. 205.
(2) *J. Pharm. Chim.*, (8), 5, 1927, p. 8.
(3) P. Revel, *Thèse Doct. Univ. Pharm.*, Strabourg, 1934.
(4) *Ann. Chem. Pharm.*, 61, 1847, p. 244.
(5) En cours de publication avec J. Lecomte.

de l'émétique, indiquant peut être une liaison entre Bi et les deux carboxyles de l'acide tartrique. Nous avons étudié la neutralisation de ce complexe par divers agents alcalins : soude N, Na_2CO_3, $HNaCO_3$, acétates alcalins. L'emploi de ces derniers nous a permis d'obtenir :

a. une dissolution facile sans altération de l'acide, et la préparation de solutions stables à pouvoir rotatoire gauche élevé [nous avons pu faire passer le pouvoir rotatoire de $-47°$ (3) à $-290°$ pour la raie jaune du mercure]. L'alcool précipite de ces solutions des produits ayant très sensiblement toujours la même constitution $C_4H_4O_7BiM$, nH_2O, et très solubles dans l'eau, tout au moins lorsqu'ils viennent d'être préparés; *b.* une transformation par déshydratation, *en solution aqueuse concentrée,* des produits dissous, très solubles, hydratés et amorphes, en sels peu solubles, anhydres et cristallisés de formule $C_4H_2O_6BiM$ ($M = K$, Na, Li, NH_4, pyridine).

La série nouvelle des émétiques bismuthiques cristallisés peut être représentée par la formule COO—CHO—CHO—COOM qui en fait les sels



d'un acide anhydrotartrobismuthique, comparable à l' « anhydride tartroantimonieux » de J. Bougault (6), et dont les sels, du type de l'émétique ordinaire, ne sont connus que sous une forme hydratée.

Conclusion. — Le complexe acide tartrobismuthique est capable de donner, dans certaines conditions, deux séries de sels : des composés hydratés et amorphes, très solubles dans l'eau, et des composées anhydres cristallisés et peu solubles, qui constituent les éléments d'une série nouvelle.

Analyse. — $C_4H_2O_6BiK$, trouvé %, C 12,04; H 0,58; O 24,27; TH_2 38,1; Bi 52,82; K 9,78; calculé %, C 12,18; H 0,51; O 24,36; TH_2 38,07; Bi 53,04; K 9,89.

$C_4H_2O_6BiNa$, trouvé %, C 12,48; H 0,46; O 25,05; TH_2 38,8; Bi 55,0; Na 6,15; calculé %, C 12,69; H 0,52; O 25,39; TH_2 39,6; Bi 55,3; Na 6,08.

$C_4H_2O_6BiLi$, trouvé % TH_2 41,5; Bi 57,2; Li 1,8; calculé % TH_2 41,43; Bi 57,73; Li 1,93.

$C_4H_3O_6BiC_5H_5N$, trouvé % TH_2 34,5; Bi 48,0; C_5H_5N 17,3; calculé % TH_2 34,56; Bi 48,15; C_5H_5N 18,17.

Diagrammes de rayons X. — Exemple $C_4H_2O_6BiK$:

ti	i	f	ti	m	m	i	i	f	m
5,77	4,19	3,99	3,77	3,44	3,27	2,90	2,71	2,59	2,46
m	m	m	f	tf	tf	tf	ti	tf	m
2,33	2,194	2,117	2,058	1,993	1,966	1,860	1,825	1,738	1,689
f	i	tf	tf	m	m	i	f	f	
1,634	1,605	1,533	1,510	1,434	1,394	1,263	1,230	1,214	

(6) *Comptes rendus*, **142**, 1906, p. 585.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la nature des sulfures de vanadium résultant de l'action du sulfure d'ammonium sur le vanadium pentavalent en solution.* Note de M. **Ghislain Gaudefroy**, présentée par M. Paul Lebeau.

Depuis la publication de Berzelius sur les sulfures de vanadium, l'unique étude expérimentale relative au comportement d'une solution de métavanadate d'ammonium vis-à-vis d'un sulfure alcalin est, à notre connaissance, celle de Kay ([1]).

L'existence d'un sulfure S_5V_2 est généralement admise ([2]), bien que certains auteurs la contestent ([3]). Si, en ce qui concerne la voie sèche, l'individualité des sulfures tels que S_4V, S_3V_2 et S_2V_2, est reconnue, on ne sait, par contre, rien de précis sur le ou les sulfures qui sont susceptibles de prendre naissance par voie humide, soit que les formules annoncées soient insuffisamment établies, soit que les composés obtenus, contenant des proportions importantes d'oxygène, aient été parfois considérés comme des oxysulfures ([1]).

Il nous a donc paru utile de déterminer la nature des produits de la sulfuration du vanadium par voie humide.

Lorsqu'on mélange une solution de sulfure d'ammonium avec une solution de métavanadate d'ammonium, selon les conditions de concentration, on obtient tantôt un précipité brun (α), tantôt une solution rouge homogène (β).

Le précipité (α) après lavage à l'acétone et chauffage à 200° dans le vide, donne du tétroxyde V_2O_4 exempt de soufre; il s'agit donc d'un produit d'hydrolyse qui n'apparaît que lorsque la concentration en ions S^{--} est faible; le sulfure d'ammonium intervient alors simplement comme réducteur, et dans le milieu considéré l'ion hypovanadique résultant est insoluble et précipité sous forme d'hydroxyde de vanadyle.

Si, au contraire, on opère avec un excès de sulfure d'ammonium, on transforme intégralement le vanadium en sulfosel, et on obtient une solution (β), qui, par acidification, fournit un précipité noir (γ) contenant, dans certaines conditions, la totalité du vanadium.

Lorsqu'on opère en présence de l'air, comme c'est le cas dans l'analyse chimique courante, on constate que le produit (γ), après dessiccation, renferme toujours des proportions diverses d'oxygène (de l'ordre de 1 %).

([1]) *J. Chem. Soc.*, **37**, 1880, p. 728.

([2]) Wedekind et Horst, *Ber.*, **45**, 1912, p. 262; Gerasimov, Sluchanko et Gamburg, *J. Fisitcheskoï Khimii*, **13**, 1939, p. 1531.

([3]) Klemm et Hoschek, *Z. Anorg. Chem.*, **226**, 1936, p. 359; Biltz et Köcher, **241**, 1939, p. 324.

En opérant à l'abri de l'air la précipitation du sulfure (γ), son lavage, sa dessication et sa dissociation thermique, on obtient une substance dont la somme des constituants, vanadium + soufre, est très voisine de 100 %.

Pour faire l'étude du précipité (γ), nous avons préparé plusieurs échantillons que nous avons soumis à un chauffage dans le vide à des températures s'échelonnant régulièrement de 100° en 100° avec détermination quantitative du soufre libéré à chacune de ces températures.

L'analyse des substances provenant de ces traitements a été réalisée par combustion dans un courant d'oxygène; l'anhydride sulfureux formé était oxydé en acide sulfurique par le brome, et l'on terminait par une pesée de sulfate de baryum.

Nous avons été conduit à faire les constatations ci-après :

La teneur en oxygène du précipité (γ), préparé en présence de l'air, est très variable. On ne parvient jamais à une composition fixe; d'autre part, l'ensemble des résultats analytiques montre que l'oxygène s'y trouve sous forme d'oxyde V_2O_4, lequel est donc l'impureté présente comme produit d'oxydation du sulfure.

Nous n'avons pas pu mettre en évidence l'existence d'un oxysulfure.

Le précipité (γ), obtenu en l'absence d'air, est constitué par un mélange en proportions variables de soufre et d'un polysulfure S_5V; après chauffage dans le vide à 200°, le soufre excédentaire est éliminé, et la composition répond toujours sensiblement à la formule S_5V dans laquelle un atome de soufre est très faiblement lié, car ce produit donne la réaction de Garcia-Fernandez ([4]), spécifique du soufre libre. La dissociation conduit, à 300°, au polysulfure S_4V pour lequel cette dernière réaction est négative. Ce sulfure S_4V peut être obtenu de la même façon à partir du sulfate de vanadyle au lieu du métavanadate d'ammonium, et c'est également le composé que l'on obtient lorsqu'on épuise au Kumagawa, par le sulfure de carbone, le produit (γ). Ainsi le tétrasulfure de vanadium de voie sèche ([3]) peut également être obtenu à partir du produit de sulfuration de voie humide.

La dissociation du composé S_4V, à son tour, conduit à 400° au disulfure S_2V, dont le spectre X établi par M. J. Flahaut, est analogue à celui du séléniure Se_2V; ce sulfure est stable à 400°. Au-dessus de cette température on aboutit au sesquisulfure S_3V_2 identique à celui que l'on prépare habituellement en faisant agir l'hydrogène sulfuré sur le sesquioxyde de vanadium; il perd à son tour du soufre au-dessus de 900° dans le vide.

Nous n'avons, en aucun cas, pu mettre en évidence l'existence du sulfure S_5V_2.

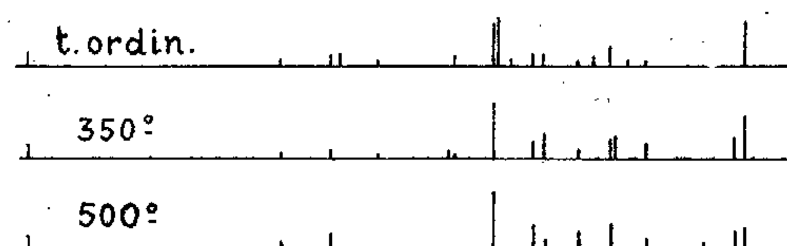
En résumé, la sulfuration du vanadium par la voie humide conduit à

([4]) Garcia-Fernandez, *Comptes rendus*, **224**, 1947, p. 344; Brustier et Garcia-Fernandez, *Bull. Soc. Chim.*, **12**, 1950, p. 1262.

un polysulfure S_5V associé à un excès variable de soufre; ce polysulfure, à son tour, dans des conditions déterminées, peut perdre successivement plusieurs atomes de soufre, et donner le tétrasulfure S_4V, le disulfure S_2V qui n'a encore jamais été signalé, et le sesquisulfure S_3V_2.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur le métaphosphate de potassium (sel de Kurrol).* Note de MM. **André Boullé** et **Robert Jary**, présentée par M. Pierre Jolibois.

Le métaphosphate de potassium insoluble dans l'eau appelé sel de Kurrol s'obtient par chauffage à $t < 300°$ de divers phosphates de potassium : PO_4H_2K, $P_2O_7H_2K_2$, $(PO_3K)_3$, $(PO_3K)_4$. Il subit avant de fondre (F 838°) des transformations réversibles à 460° et 650° signalées par Pascal [1] et précisées par l'un de nous [2] au moyen de l'analyse thermique différentielle. Nous avons fait remarquer à l'époque que ces transformations ne correspondaient probablement pas à des changements de structure cristalline. En effet, des trempes même très brutales ne permettaient pas d'isoler les variétés éventuellement stables à haute température; les produits trempés ont toujours le même diagramme X de poudres qui caractérise la seule variété cristalline existant à la température ordinaire. Néanmoins, les vitesses des transformations réversibles pouvaient être suffisamment élevées pour empêcher l'isolement des autres variétés. Aussi, une nouvelle étude a été entreprise pour laquelle nous disposions d'une chambre Unicam de 19 cm permettant le chauffage des préparations à toutes températures (sous vide) jusqu'à $1000° \pm 5°$; la poudre étudiée est contenue dans des tubes en pyrex ou en silice fondue sans qu'il y ait à craindre de réaction, au cours de la pose, entre le métaphosphate et les parois du tube, à condition d'opérer à $t \leq 675°$. Dans ces conditions, le dépouillement des diagrammes X (rayonnement K_α du cuivre) — réalisés à la température ambiante, puis à 300, 400, 500, 600 et 675° — ne révèle pas de changements importants de structure par chauffage, en particulier entre 500, 600 et 675°; à $t < 500°$ les légères différences observées sont schématisées ci-dessous.



Nous pouvons donc confirmer que les diverses variétés de sel de Kurrol envisagées [1] ne se distinguent pas par leurs systèmes cristallins et que le diagramme X décrit autrefois [2] correspond — aux faibles modifications signalées

(1) *Bull. Soc. Chim.*, 4e série, **35**, 1924, p. 1127.
(2) Boullé, *Comptes rendus*, **202**, 1935, p. 662.

près — à la seule forme cristalline sous laquelle se présente le métaphosphate jusqu'à son point de fusion.

Quant à l'existence des transformations réversibles, elle a été vérifiée par dilatométrie différentielle; la technique employée est celle décrite par Nicol et Mme Domine-Bergès ([3]) dans leur étude sur le frittage. Les produits, sous forme de bâtonnets comprimés jusqu'à 5000 kg/cm², sont soumis à un premier chauffage jusqu'à 750°; sur la courbe enregistrée un accident apparaît à 460° précédant de peu le début du frittage. Après refroidissement, un second chauffage est effectué dans des conditions identiques; sur la nouvelle courbe, les deux accidents à 460 et 650° sont alors visibles; les transformations correspondantes peuvent être considérées d'après les travaux de Jaffray ([4]) comme du second ordre et attribuées à des variations brusques de constantes physiques.

Par ailleurs, Pascal ([1]) a observé que certaines solutions salines dissolvent le sel de Kurrol et acquièrent alors une viscosité qui varie avec le traitement thermique auquel le produit a été soumis au préalable. Pour expliquer un tel résultat nous avons envisagé une variation possible du degré de polymérisation du métaphosphate par chauffage; aussi de nouvelles déterminations cryoscopiques ont-elles été entreprises. Dans une étude antérieure ([5]) nous avons formulé des réserves au sujet de l'emploi a son point de transition 32°,38 du sulfate de sodium décahydraté ([6]), dans lequel le sel de Kurrol se dissout légèrement. En effet, dans le cas de corps polymérisés, la méthode est précise seulement pour les phosphates de sodium parce qu'ils ont un ion commun avec le solvant et que l'abaissement mesuré est dû aux seuls ions $(PO_3)_n$. De plus, les conditions opératoires peuvent entraîner une transformation du métaphosphate : dépolymérisation, hydrolyse, etc.... ; de nouveaux essais ont montré qu'il en est bien ainsi. Après dissolution du sel de Kurrol dans le sulfate à 32°,3 et refroidissement, le solide est repris par l'eau glacée; il n'y a pas de résidu insoluble et l'addition d'alcool à la solution aqueuse provoque la précipitation sous forme de gouttelettes huileuses d'un phosphate que l'on ne peut considérer comme identique au métaphosphate initial.

Pour remédier à ces difficultés nous avons pensé à utiliser soit des mélanges eutectiques tels que : $NO_3K—H_2O$ (F — 2°,9), $SO_4K_2—H_2O$ (F — 1°,52), mais le sel de Kurrol ne s'y dissout pas, soit des solvants anhydres tels que NO_3K fondu (F 336°) vu la stabilité du sel de Kurrol par chauffage. Dans ce dernier cas, il est possible de dissoudre du phosphate et de mesurer un abaissement, mais après expérience la masse saline refroidie se dissout

---

([3]) *Comptes rendus*, **236**, 1953, p. 1021.
([4]) *Ann. Physique*, 12e série, 3, 1948, p. 6.
([5]) *Comptes rendus*, **235**, 1952, p. 1029.
([6]) BONNEMAN, *Thèse*, Paris, 1941, p. 74.

entièrement dans l'eau glacée et l'addition d'alcool à cette solution entraîne comme précédemment la précipitation de gouttelettes huileuses.

De telles transformations ne sont pas uniques; si du trimétaphosphate d'argent anhydre — corps bien défini, stable, caractérisé par son spectre X — est ajouté à du nitrate d'argent fondu (F 208°,6) ([7]), il y a réaction avec dégagement de vapeurs nitreuses; après refroidissement le mélange est dissous par l'eau sauf un résidu de pyrophosphate d'argent $P_2O_7Ag_4$ (facile à identifier par son spectre X) au lieu du trimétaphosphate d'argent attendu.

Malgré leur stabilité thermique les métaphosphates étudiés peuvent être décomposés par les sels hydratés ou anhydres fondus; il est donc impossible, dans ces conditions de déterminer leur degré de polymérisation.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Influence des contraintes sur la transformation martensitique*. Note de M. **Charles Crussard**, présentée par M. Pierre Chevenard.

Des contraintes externes ou internes peuvent perturber la transformation martensitique d'un acier, et en particulier déplacer le point M_s. Ce fait est connu depuis longtemps. Du point de vue quantitatif, il a fait l'objet d'études théoriques récentes ([1]); La présente Note développe une théorie plus exacte, où les plaquettes de martensite sont assimilées aux singularités élastiques étudiées par l'école italienne de mathématiques.

Pour calculer l'influence d'une contrainte sur la transformation martensitique, il faut avant tout connaître l'*énergie d'interaction* entre cette contrainte et les *distorsions internes* qui prennent naissance autour d'une plaquette de martensite et dans celle-ci, lors de sa formation.

Considérons d'abord un volume d'austénite en forme de plaquette très mince, à bords parallèles, d'épaisseur h assez petite pour que l'on puisse négliger l'énergie de distorsion de la plaquette elle-même. Pour transformer ce volume en martensite, il faut le déformer par un cisaillement (de valeur γ) parallèle au plan de la plaquette, dit aussi plan d'habitat, et par une dilatation (de valeur ε) normale à ce plan. Les déformations produites dans l'austénite environnante sont les mêmes que pour une *dislocation*, définie par une *coupure* faite le long du plan médian de la plaquette, limitée à la surface S de celle-ci, et dont les lèvres subiraient un déplacement relatif (dit « vecteur de Burgers » $\vec{b}$) de composantes γh et εh, respectivement parallèle et perpendiculaire

([7]) Le nitrate d'argent maintenu plusieurs heures à 220° ne subit pas de décomposition; aucune perte de poids n'est observée.

([1]) S. A. Kulin, M. Cohen et B. L. Averbach, *J. Metals*, 4, 1952, p. 661; J. C. Fisher et D. Turnbull, *Acta Metallurgica*, 1, 1953, p. 310; J. R. Patel et M. Cohen, *Acta Metallurgica*, 1, 1953, p. 531.

au plan d'habitat. Le pourtour de la plaquette constitue la *ligne de dislocation.*

Pour calculer l'énergie d'interaction W que nous cherchons, découpons par la pensée un petit volume Ω de métal, assez grand pour contenir la plaquette de martensite, mais assez petit pour que la contrainte appliquée (qu'elle soit d'origine externe ou interne) puisse y être considérée comme uniforme. Sur la surface Σ du volume Ω, la contrainte appliquée exerce une certaine tension $\vec{T}$. La création de la dislocation définie ci-dessus, produit de petits déplacements de la surface Σ; les déplacements exercent un certain travail, en chaque point, contre la tension $\vec{T}$. L'intégrale de ces travaux, prise sur la surface est précisément l'énergie d'interaction cherchée.

Un théorème dû à G. Colonetti [2] permet de réduire cette intégrale prise sur la surface Σ à une autre intégrale prise sur la surface S de la coupure de la dislocation, égale au travail nécessaire pour déplacer les lèvres de la coupure contre la tension que la contrainte appliquée exerce sur le plan de la coupure. Si $\vec{t}$ est cette tension, de composantes τ et σ respectivement parallèle et perpendiculaire au plan de coupure, il vient

$$\text{(1)} \qquad W = \int_{\Theta}^{S} \vec{b}.\vec{t}\, dS = \int_{S} (\gamma h\tau + \varepsilon h\sigma)\, dS = (\gamma\tau + \varepsilon\sigma) V$$

en appelant V le volume de la plaquette.

Passons maintenant au cas d'une plaquette mince, mais d'épaisseur non négligeable. En appliquant la formule (1) avec les valeurs *observées* de γ et ε, on obtient l'énergie d'interaction dans l'austénite entourant la plaquette. Mais une partie de l'énergie d'interaction totale est localisée *dans* la plaquette. Soit γ_0 le cisaillement et ε_0 la dilatation que l'on observerait si la plaquette était isolée à l'état de repos. Pour passer de cet état à l'état réellement observé, il faut dépenser de l'énergie; en présence d'une contrainte appliquée, cette énergie est augmentée d'une quantité $[(\gamma_0 - \gamma)\tau + (\varepsilon_0 - \varepsilon)\sigma]V$, qui est précisément l'énergie d'interaction localisée dans la plaquette. Au total on voit donc que l'expression de W reste valable pour une plaquette non infiniment mince, *à condition de prendre pour γ et ε les valeurs que l'on observerait en dehors de toute contrainte;* ces valeurs sont supérieures de 10 à 20 % à celles observées.

Passons enfin au cas d'une plaquette lenticulaire, comme on en observe dans certains aciers à bas point M_s. On peut la considérer comme formée d'un empilement de plaquettes minces en gradins. Au point de vue des contraintes dans l'austénite, cela revient à supposer une série de boucles concentriques de

(2) *C. R. Acad. Lincei*, **24**, 1915, p. 404.

dislocations, que l'on créerait les unes après les autres, en commençant par la plus grande. Comme les boucles ne se croisent pas en cours de ce processus de création, les énergies d'interaction s'ajoutent, en sorte que la formule (1) est encore valable dans ce cas. On démontre ainsi avec une rigueur satisfaisante la formule admise par Cohen sans démonstration.

La formation de glissements plastiques dans l'austénite autour de la plaquette de martensite augmente légèrement l'énergie d'interaction, d'une quantité que l'on pourrait calculer si l'on connaissait exactement ces glissements, en considérant une surface de coupure ramifiée englobant ces glissements. Les glissements et macles de la martensite même n'ont aucune influence sur le calcul de W.

Nous pouvons maintenant calculer le déplacement de la température de formation d'une plaquette (point M_s « local ») sous l'effet d'une contrainte dont les composantes τ et σ, relatives au plan d'habitat ont été définies ci-dessus. Comment introduire l'énergie d'interaction dans l'équation thermodynamique qui détermine M_s? On peut montrer que cette équation est une condition d'équilibre entre la phase γ non transformée, et les produits de la transformation, l'équilibre devant être réalisé à une température T_1 *supérieure à* M_s, car la formation d'une plaquette de martensite est adiabatique, et échauffe localement le métal [3] ($T_1 = M_s + T_0$, T_0 étant de l'ordre de 100 à 200°). D'après la manière même dont nous l'avons calculée, l'énergie d'interaction W est un travail contre les forces de liaison extérieures au volume Ω; on peut donc appliquer la formule de Clapeyron généralisée. D'où la variation de M_s, $\Delta M_s = W\ T_1/L$, où W est donné par la formule (1), et L est la chaleur de transformation $\gamma \rightarrow$ martensite à la température T_1.

Pour calculer le déplacement global de M_s dans un échantillon soumis à une contrainte homogène, on remarquera avec Cohen que la multiplicité des plans de martensite possibles, et la répartition des orientations des grains, font qu'il y en a toujours au moins un orienté dans le sens le plus favorable. Il suffit donc de chercher le maximum *algébrique* de l'expressiou de ΔM_s. Par exemple, pour une traction uniaxiale, de 10^8 dynes/cm² (1 kg/mm²), en prenant $\varepsilon = 0{,}05$ et $\gamma = 0{,}20$, si θ est l'angle de la normale à la plaquette avec la direction de la traction, un calcul de contrainte élémentaire montre que W vaut $10^8 V \cos\theta\ (0{,}05 \cos\theta + 0{,}20 \sin\theta)$. Cette expression est maximum pour $\theta = 52°5'$ et vaut $10^8 V \times 0{,}116$ C.G.S., soit 0,28 V cal. La valeur de L varie avec l'acier; elle est de l'ordre de 1000 cal/mole, donc L/T_1 de l'ordre de 1,5 cal/mol degré et ΔM_s *de l'ordre de* 1,5 *degré pour* 1 *kg/mm²*.

---

(3) Krisement, Houdremont et Wewer, *Communication Soc. Fr. Métal*, octobre 1953.

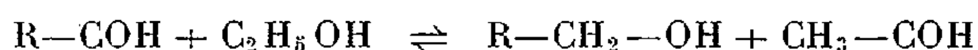
CHIMIE ORGANIQUE. — *La réaction de Meerwein, Pondorf, Verley; interprétation de son mécanisme, son extension à la réduction des cétones par l'alcool.* Note de MM. **Georges Darzens** et **Maxence Meyer**, présentée par M. Marcel Delépine.

La réaction en cause est une importante méthode d'oxydo-réduction qui permet de réduire un aldéhyde ou une cétone en les alcools correspondants par un alcool qui est oxydé en un aldéhyde ou une cétone. Son intérêt est qu'elle est sans action sur les autres parties des molécules, qu'elle est d'un rendement élevé et économique.

Historique. — En 1876, Zagoumenny montrait que la benzophénone est réduite par une solution alcoolique de potasse à 160°. Berthelot et Haller faisaient une observation semblable pour le camphre et Kerp montrait en 1895 que cette réduction pouvait être réalisée par l'alcool seul à 320°; enfin Ciamician et Silber en 1900 réalisaient la réduction des cétones par l'alcool à la lumière solaire pendant de longs mois [1].

Aucune de ces méthodes n'a d'intérêt.

Meerwein fit alors la découverte que les alcoolates d'aluminium et de chloromagnésium ont la propriété de catalyser la réaction réversible :



$$R{-}COH + C_2H_5OH \rightleftharpoons R{-}CH_2{-}OH + CH_3{-}COH$$

qui se réalise à basse température et donne de bons rendements soit en augmentant l'alcool, soit en éliminant l'aldéhyde par distillation. Il dépose deux brevets le 13 juin 1924 mais ne publia cette réaction qu'en 1925.

Les cétones ne sont pas ainsi réduites de façon appréciable et Meerwein n'a pu y parvenir qu'en entraînant l'aldéhyde par un gaz inerte (H_2 ou N_2) pendant 165 h. Par contre Pondorf réalisa cette réduction par l'alcool isopropylique qui est oxydé en acétone. En cette même année 1925, Verley publia un brevet sur le même sujet qu'il considère comme une réaction d'échange entre fonction alcool et cétone [2].

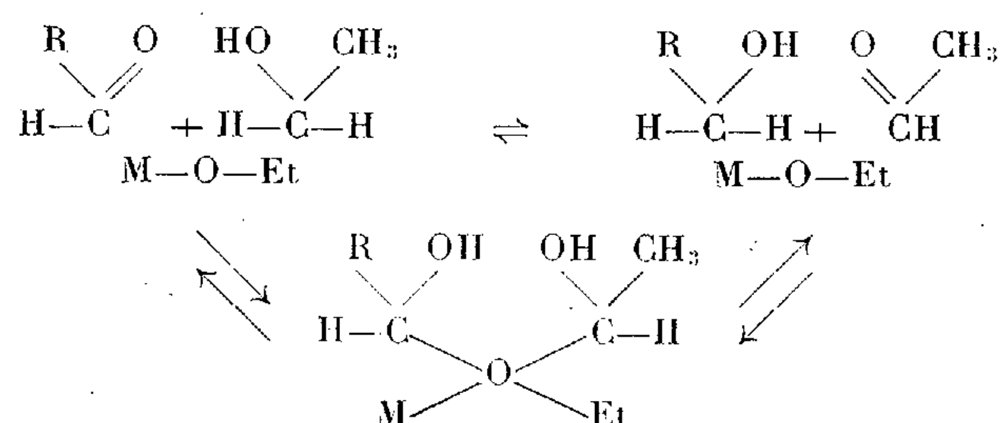
Aucune interprétation satisfaisante n'a été donnée de ce rôle catalytique des alcoolates; nous en donnons ici le mécanisme basé sur la formation intermédiaire d'un dérivé d'oxonium ou l'alcoolate est représenté par : M—O—Et.

Les cétones n'étant pas pratiquement réductibles par l'alcool, nous avons pensé y parvenir par l'addition d'une certaine quantité de Ni Raney qui a

(1) Zagoumenny, *Bull.* (2), **26**, 1876, p. 453; *Ann.*, **184**, 1877, p. 174; Kerp, *Bericht*, **28**, 1895, p. 1476; Haller, *Comptes rendus*, **120**, 1895, p. 1105; Ciamician et Silber, *Bericht*, **33**, 1900, p. 2941; **34**, 1901, p. 1536.

(2) Brevets D. R. P. **432.850** et **437.160**; Meerwein, *Ann.*, **444**, 1925, p. 221; *J. Prak. Chem.*, **147**, 1936, p. 211-226; Pondorf, Brevet D. R. P. **462.895**, *Zt. Angen. Chem.* **39**, 1926, p. 141; Verley, *Bull.*, (4), **37**, 1925, p. 537, 871.

la propriété de condenser l'acétaldéhyde en acétate d'éthyle comme l'ont montré Delépine et Moreau ([3]). L'expérience vient de confirmer cette supposition et il en résulte une nouvelle méthode de réduction des cétones en alcool, donnant un rendement presque théorique.



Mode opératoire. — On commence par préparer du Ni Raney à partir de 10 g d'alliage; on ajoute ensuite une molécule-gramme de la cétone en solution dans 80 g d'alcool absolu. Ce mélange est ensuite porté au bain-marie vers 80° pendant 10 h en agitant fréquemment. La solution est ensuite décantée et distillée pour éliminer l'acétate d'éthyle et l'alcool en excès.

La cétone et son alcool de réduction ayant des points d'ébullition très voisins, il est préférable de benzoyler le mélange par le chlorure de benzoyle et la pyridine puis de séparer la cétone non réduite par distillation ou entraînement à la vapeur. L'augmentation de poids donne d'ailleurs le rendement.

La cyclohexanone, l'acétophénone, la méthylnonylcétone, la méthylheptenone nous ont ainsi donné des rendements de l'ordre de 98,5 %.

Dans ce procédé c'est sans doute la formation d'une certaine quantité d'alcoolate de Ni qui joue le rôle de catalyseur.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action des échangeurs de cations sur l'éthylèneglycol, diéthylèneglycol et triéthanolamine.* Note de MM. **Edward Swistak**, **Pierre Mastagli** et **Zafiri Zafiriadis**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les auteurs indiquent que le traitement aux échangeurs de cations peut se ranger parmi les méthodes de cyclisation.

Nous avons montré dans une Note précédente que les cyclohexanols se déshydratent sous l'action des échangeurs. Dans le cas actuel on remarque que les échangeurs peuvent servir à la cyclisation des glycols et de leurs dérivés pour aboutir aux dioxanes.

([3]) *Comptes rendus*, 204, 1937, p. 1605.

Les éthanolamines diffèrent par leur structure des diéthylèneglycols puisqu'à la place de l'oxygène c'est l'azote qui relie les carbones. Cependant dans les deux cas, on obtient des résultats similaires.

Partie expérimentale. — 1° 124 g de glycol sont chauffés dans un ballon à distiller de 250 cm³ à 150-165° pendant 5 h avec 12 g d'échangeur et l'on condense les vapeurs dans un récepteur. Le produit recueilli dans le récepteur pendant le chauffage donne après distillation 82 g de dioxane et 39 g d'eau.

L'échangeur reste inattaqué et ne perd pas sa capacité à condition de ne pas conduire la réaction jusqu'à sec.

2° 106 g de diéthylèneglycol avec 10,6 g d'échangeur sont chauffés à 150-165° pendant 5 h.

On obtient après distillation 84 g de dioxane et 20 g d'eau. Là encore le catalyseur est inattaqué.

3° 149 g de triéthanolamine avec 14 g d'échangeur sont chauffés pendant 10 h à 160-180° puis 10 h à 180-220°. Le produit recueilli dans le récepteur pendant le chauffage donne après distillation 52 g de hydroxyéthylmorpholine et 25 g d'eau. Le reste est une résine non identifiée.

Dans ce cas le catalyseur se détériore et il devient légèrement soluble dans la triéthanolamine. On ne peut s'en servir une deuxième fois.

En résumé, il semble que les échangeurs de cations soient d'excellents catalyseurs de déshydratation interne, spécialement quand il est à prévoir qu'on doit obtenir un cycle comportant six éléments. Nous nous proposons d'étendre ces travaux à d'autres diols pour mettre en lumière les facilités et les difficultés de cyclisation qu'on peut rencontrer avec ces catalyseurs.

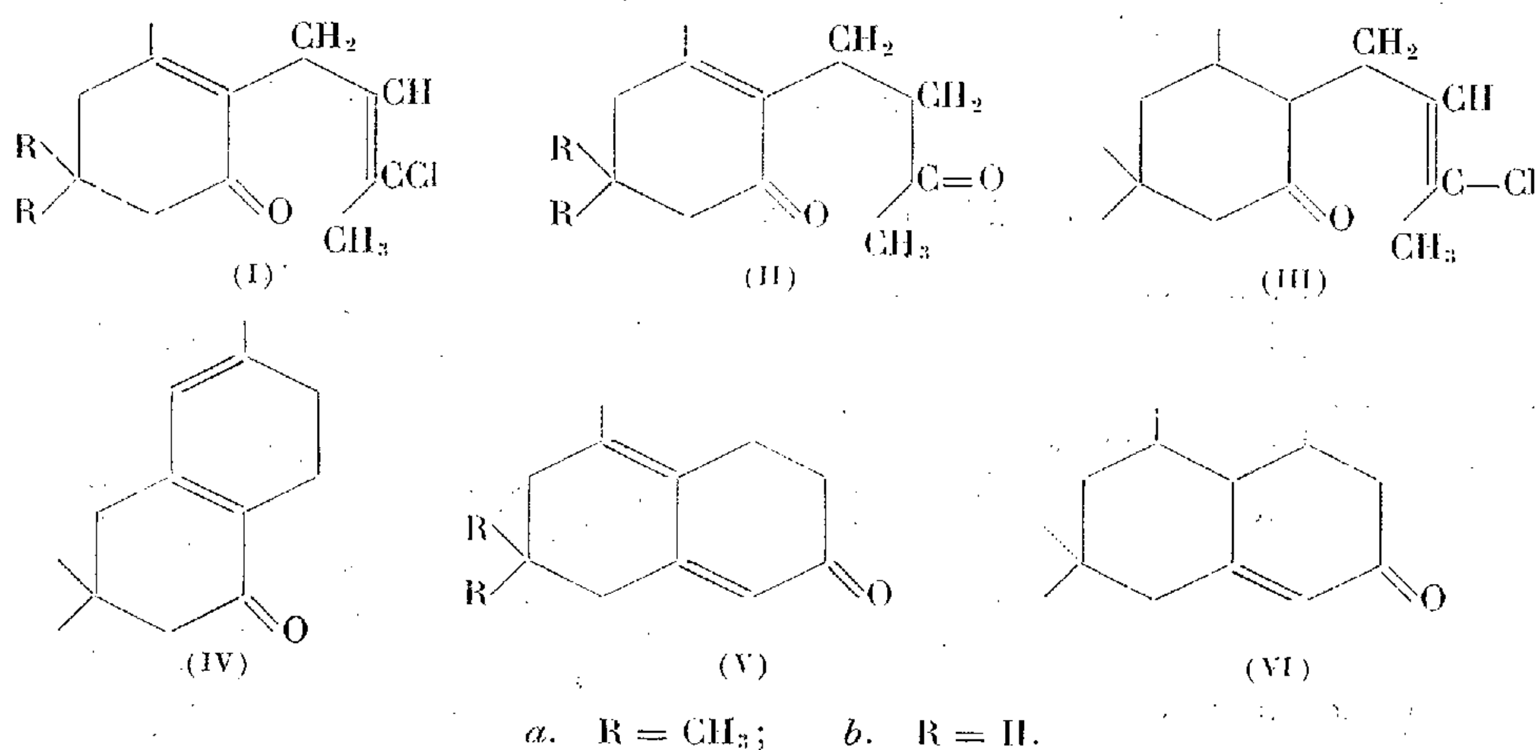
CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur une nouvelle préparation de diénones bicycliques.* Note de MM. **Sylvestre Julia** et **Marc Julia**, présentée par M. Marcel Delépine.

Des cétones α, β-éthyléniques portant en α un groupe chloro-3 butèn-2 yle sont transformées par l'acide sulfurique en δ-dicétones qui sont facilement cyclisées par le méthylate de sodium.

Dans une précédente Note (¹), nous avons exposé la préparation de la chlorobutényl-isophorone (I*a*) et de la δ-dicétone (II *a*) avec des rendements respectifs de 50 et 80 %. Par action du méthylate de sodium dans l'alcool méthylique chaud, cette δ-dicétone $C_{13}H_{20}O_2$ perd aisément une molécule

(¹) S. Julia, *Comptes rendus*, **237**, 1953, p. 913.

d'eau pour donner une diénone $C_{13}H_{18}O$; λ_{max} 303 mμ, log ε 4,08; avec un rendement de 70 %. Selon les règles de R. B. Woodward ([2]), la position de ce maximum dans l'ultraviolet serait en accord avec la formule (IV). Une telle cyclisation aurait été possible du fait que les hydrogènes du méthyle nucléaire de la dicétone (II *a*) sont activés par le carbonyle à travers la double liaison ([3]). La diénone IV à doubles liaisons endocycliques aurait été thermodynamiquement plus stable que l'isomère (V *a*) avec doubles liaisons exocycliques ([4]).



a. R = CH_3; *b*. R = H.

Les diènes homoannulaires sont connus pour donner des adducts avec l'anhydride maléique; notre diénone ne donnant pas de combinaison avec ce diénophile, la formule (V *a*) avec système hétéroannulaire devenait plus probable et a été vérifiée de la manière suivante.

Par hydrogénation catalytique en présence de palladium sur carbonate de calcium dans le méthanol et après absorption d'une molécule d'hydrogène, la diénone (V *a*) donne une cétone (λ_{max} 243 mμ, log ε 3,56) dont la semi-carbazone et la dinitro-2.4 phénylhydrazone sont identiques avec celles de la cétone α, β-éthylénique (VI) obtenue par la méthode suivante. La condensation de la dihydroisophorone avec le dichloro-1.3 butène-2 en présence d'amylate tertiaire de sodium donne une chlorobuténydihydroisophorone (III); $É_{15}$ 149°; n_D^{19} 1,4853; semicarbazone, prismes F 137°; dinitro-2.4 phénylhydrazone, aiguilles jaune F 111° ([5]). Le traitement par l'acide sulfurique

([2]) *J. Amer. Chem. Soc.*, **63**, 1941, p. 1123; **64**, 1942, p. 76 (*voir* la revue d'ensemble de F. Korte, *Angew. Chem.*, **63**, 1951, p. 370).

([3]) Ce principe de vinylogie est à la base d'une synthèse récente de polycycles : A. Eschenmoser, J. Schreiber et S. A. Julia, *Helv. Chim. Acta*, **36**, 1953, p. 482.

([4]) W. Hückel, *Theoretische Grundlagen der org. Chemie*, **1**, 1934, p. 72.

([5]) La dihydroisophorone est substituée par les réactifs cationoïdes en position para par rapport au groupement gem-diméthyle, J. M. Conia, *Comptes rendus*, **237**, 1953, p. 910. A notre connaissance, le seul exemple antérieur d'une chlorobuténylation directe de cétone saturée est celui publié par A. R. Pinder et Sir Robert Robinson, *J. Chem. Soc.*, 1952, p. 1224.

concentré froid donne ensuite directement la cétone α, β-éthylénique (VI) dont les dérivés sont identiques avec ceux du produit d'hydrogénation partielle de la diénone (V*a*).

Pour examiner la généralité de cette nouvelle préparation de diénones, nous avons refait la même série d'expériences à partir de la méthyl-3 cyclohexène-2 one; les produits ainsi obtenus : (I*b*); (II*b*) : $\acute{E}_{14}$ 153°; n_D^{18} 1,5052; λ_{max} 243 mμ, log ε 4,08; et finalement la diènone (V*b*) présentent des propriétés tout à fait analogues à celles des substances préparées à partir de l'isophorone.

		Cétone.	Semi-carbazone.	Dinitro-2.4 phénylhydrazone.
		Chlorobuténylcyclénones.		
(I *a*)	Constantes....	(1)	(1)	(1)
	λ_{max}(log ε)....	244 mμ (4,04)	268 mμ (4,41)	385 mμ (4,42)
(I *b*)	Constantes....	$\acute{E}_{13}$ 146° n_D^{21} 1,5242	F 195° Prismes	F 124° Aiguilles rouges
	λ_{max}(log ε)....	242 mμ (4,07)	267 mμ (4,40)	390 mμ (4,43)
		Diénones.		
(V *a*)	Constantes....	$\acute{E}_{15}$ 161° n_D^{19} 1,5542	F 210° Prismes	F 171° Prismes rouge-violet
	λ_{max}(log ε)....	303 mμ (4,08)	302 mμ (4,52)	407 mμ (4,52) 315 mμ (4,15) 265 mμ (4,21)
(V *b*)	Constantes....	$\acute{E}_{14}$ 156° n_D^{19} 1,5738	F 196° (6) Paillettes	F 193° Prismes rouge-foncé
	λ_{max}(log ε)....	302 mμ (4,15)	302 mμ (4,54)	405 mμ (4,46) 315 mμ (4,13) 264 mμ (4,19)
		Énone.		
(VI)	Constantes....	$\acute{E}_{18}$ 154° n_D^{22} 1,5088	F 207° Aiguilles prismatiques	F 185° Aiguilles soyeuses vermillon
	λ_{max}(log ε)....	240 mμ (4,18)	270 mμ (4,48)	390 mμ (4,42) 258 mμ (4,26)

Cette méthode sélective d'édification de cycles permet d'obtenir aisément des diénones polycycliques pouvant servir à la synthèse de nombreuses substances naturelles telles que les terpènes et stérols (7).

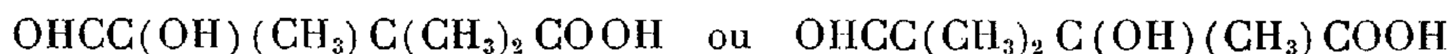
(6) HARRIES, *Annalen*, **406**, 1914, p. 173, indique F 210°.

(7) Quelques diénones polycycliques ont été récemment obtenues par des méthodes différentes : référence (3); A. J. BIRCH, A. R. MURRAY et H. SMITH, *J. Chem. Soc.*, 1951, p. 1945; J. SZMUSZKOVICZ et H. BORN, *J. Amer. Chem. Soc.*, **75**, 1953, p. 3351.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Tétraméthyl-2.3.3.5 β.β-diméthylvinyl-2 dihydro-2.3 furanne.* Note de M. **Marian Kolobielski**, présentée par M. Marcel Delépine.

Ce corps obtenu dans la réduction de l'oxyde de mésityle a été identifié à l'aide de ses produits de dégradation. Certains de ses dérivés ont été préparés.

Le liquide ($É_{11}$ 71°; $n_D^{15,5}$ 1,4623; $d_4^{15,5}$ 0,876) isolé dans la réduction de l'oxyde de mésityle par différentes méthodes (1), (2), (3), et auquel avait déjà été attribuée la formule d'un tétraméthyl-2.3.3.5 β-β-diméthylvinyl-2 dihydro-2.3 furanne a été de notre part l'objet d'une étude systématique. Ce produit (I) obtenu (rendement 35 %) dans la réduction de l'oxyde de mésityle par le magnésium et l'acide acétique à — 25° a été dégradé par l'ozone. La vitesse d'ozonisation, mesurée, indique que l'ozone attaque d'abord, à vitesse constante, la double liaison nucléaire, puis à vitesse décroissante, la double liaison extranucléaire. En effet, après action d'un équivalent d'ozone, un dosage indique 80 % d'acide acétique et seulement 7 % d'acétone formés. Après ozonisation totale, on identifie les dimère (F 132°) et trimère (F 94°) (4) du peroxyde de l'acétone. La fraction neutre, chromatographiée sur alumine, fournit outre autres, une huile contenant le dialdéhyde triméthylmalique jusque-là inconnu et son dimère (F 108-109°) [2.4-dinitrophénylhydrazone, jaune $(C_{13}H_{16}O_6N_4)_2$; F 193-194°]. Oxydée par l'oxyde d'argent, cette huile donne l'acide triméthylmalique (F 159-160°) (5). La fraction acide, chromatographiée sur gel de silice, donne le semi-aldéhyde triméthylmalique

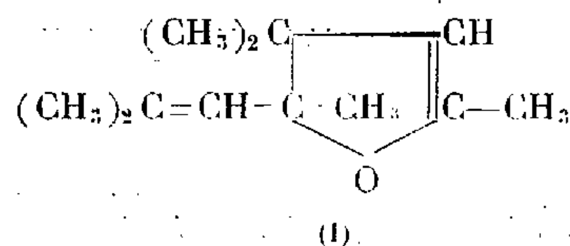

$OHCC(OH)(CH_3)C(CH_3)_2COOH$ ou $OHCC(CH_3)_2C(OH)(CH_3)COOH$

liquide visqueux [$É_{0,8}$ 90-95° (température du bain d'air pendant l'évaporation)]. Cet hydroxy-aldo-acide est également oxydable en acide triméthylmalique. Ces résultats confirment la structure proposée.

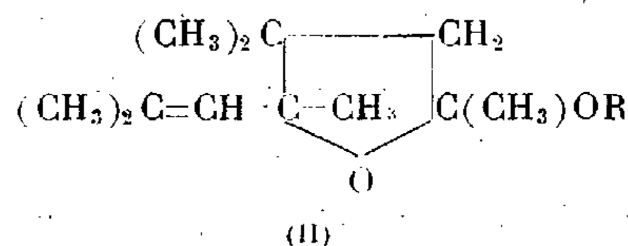
Le produit (I), dihydrofurannique, fixe les alcools en donnant des acétals cycliques (II) (6); $R = CH_3$ ($C_{13}H_{24}O_2$; $É_{16}$ 95-96°; n_D^{21} 1,4578; d_4^{21} 0,907; R.M. trouvé 63,74; R.M. calculé 62,85); $R = C_2H_5$ ($C_{14}H_{26}O_2$; $É_{17}$ 105-106°; n_D^{24} 1,4532; d_4^{24} 0,899; R.M. trouvé 67,97; R.M. calculé 67,47); $R = n-C_4H_9$ ($C_{16}H_{30}O_2$; $É_{17}$ 128-129°; n_D^{23} 1,4515; d_D^{23} 0,897; R. M. trouvé 76,35; R. M. calculé 76,71).

(1) J. Wiemann et Ch. Glacet, *Comptes rendus*, **226**, 1948, p. 923.
(2) Ch. Glacet, *Comptes rendus*, **227**, 1948, p. 480.
(3) J. Wiemann et J. Maitte, *Bull. Soc. Chim.* (5), **19**, 1952, p. 430.
(4) Baeyer et Williger, *Ber.*, **32**, 1899, p. 3632.
(5) Komppa, *Ber.*, **29**, 1896, p. 1620.
(6) H. Normant, *Comptes rendus*, **228**, 1949, p. 102.

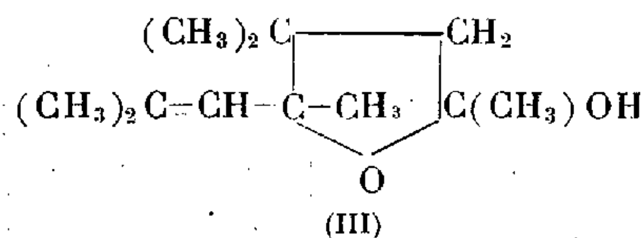
Il doit provenir, comme Glacet l'a supposé ([2]), de la déshydratation de l'un de deux α-hydroxytétrahydrofurannes stéréoisomères (III).



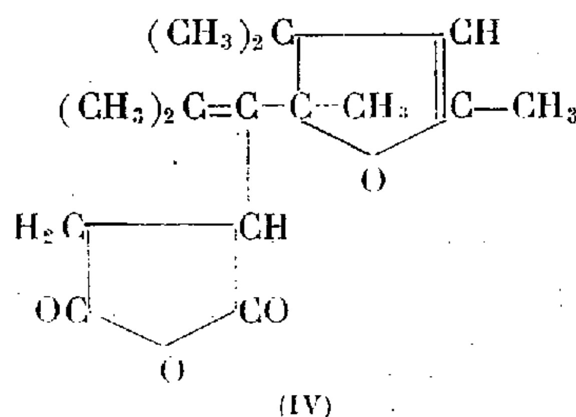
(I)



(II)



(III)



(IV)

Nous avons tenté d'obtenir celui-ci par hydratation de (I) ou par hydrolyse des acétals (II). Dans les deux réactions, on obtient un produit (E_{17} 97-100°), qui, à la redistillation, perd de l'eau et fournit à nouveau (I). Par action de l'anhydride maléique, (I) donne un corps de formule probable (IV)($C_{16}H_{22}O_4$; F 94,5-95,5°).

L'étude du spectre infrarouge ([7]) des différents corps fournit les fréquences :

(I) : 1679 cm^{-1} (double liaison extranucléaire) et 1652 cm^{-1} (double liaison nucléaire);

Anhydride maléique : 1636 cm^{-1} (double liaison) et 1706 cm^{-1}, 1744 cm^{-1}, 1774 cm^{-1} (fonction anhydride);

(IV) : 1652 cm^{-1}, 1687 cm^{-1}, 1719 cm^{-1}, 1774 cm^{-1}, 1841 cm^{-1}.

Ces dernières valeurs montrent l'existence, dans (IV), des deux doubles liaisons primitives et l'absence de la double liaison maléique. La substitution de l'anhydride maléique sur la double liaison latérale semble donc probable. L'anhydride (IV) donne le diacide correspondant ($C_{16}H_{24}O_5$; F 134-135°).

CHIMIE ORGANIQUE. — *Structure de l'ibogaïne.* Note de MM. **Robert Goutarel, Maurice-Marie Janot, Frédéric Mathys** et **Vlado Prelog**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'ibogaïne a été découverte en 1901 par Dybowski et Landrin et décrite plus tard par Haller et Heckel, sous le nom d'Ibogine. Depuis lors, seule la présence d'un enchaînement indolique fut soupçonnée. Deux de nous avec Sneeden ont, en 1951, démontré cette nature indolique et situé un OCH_3 en position 5. Les présentes recherches orientent d'une manière décisive l'établissement de la structure complète.

([7]) Ces spectres ont été faits et dépouillés par Mlle Cheutin au Laboratoire de M. Lecomte.

E. Schlittler, C. A. Burckhardt et E. Géllert ont relaté, tout récemment [1], les résultats de la fusion potassique de l'ibogaïne alcaloïde indolique du *Tabernanthe iboga* H. Bn. (Apocynacées). A côté de fractions acides non étudiées, ces auteurs ont obtenu deux bases isomères de l'ibogaïne $C_{20}H_{26}ON_2$, ainsi qu'un composé neutre $C_{12}H_{15}ON$ qu'ils ont identifié au diméthyl-1 2 éthyl-3 oxy-5 indole (I). La genèse par fusion potassique de ce fragment est en accord avec l'oxydation permanganique de l'alcaloïde conduisant à l'acide méthoxy-5 oxalyl-N anthranilique [2] (II). On peut en déduire que l'ibogaïne est un dérivé α-β substitué du méthoxy-5 indole.

Nous sommes parvenus, par fusion potassique, à isoler un deuxième fragment sous la forme d'une base $C_8H_{11}N$ qui fournit un picrate F 191-192° ($C_8H_{11}N.C_6H_3O_7N_3$, trouvé %, C 48,02; H 3,96; N 15,85; calculé %, C 48,00; H 4,03; N 16,00) et un chlorhydrate F 176-177°.

Le pK_A (6,30, eau) et le spectre ultra violet (maximum λmμ 267, log ε 3,56) sont caractéristiques d'un dérivé pyridinique. Par oxydation permanganique, on obtient l'acide méthyl-5 nicotinique (IV) F 215° ($C_7H_7O_2N$, trouvé %, C 61,39; H 5,39; N 10,20; calculé %, C 61,31; H 5,15; N 10,21); pK_A 5,2 (eau).

Sur les 22 bases pyridiniques en $C_8H_{11}N$ théoriquement possibles, le point de fusion du picrate de 19 d'entre elles est connu, Parmi celles-ci, en concordance avec les propriétés du picrate et avec l'obtention de l'acide méthyl-5 nicotinique par oxydation, seules les triméthyl-2.3.5 pyridine (picrate F 183-184°) [3] et méthyl-3 éthyl-5 pyridine (picrate F 195°) [4] demeurent en question.

Nous avons préparé synthétiquement, selon P. L. Pickard et H. L. Lochte [4], la méthyl-3 éthyl-5 pyridine (III). Les picrates du produit de synthèse et de la base dérivée de l'ibogaïne soigneusement mélangés ne montrent pas d'abaissement du point de fusion et possèdent un spectre d'absorption infrarouge identique.

La formation de méthyl-3 éthyl-5 pyridine dans la fusion potassique de l'ibogaïne est donc démontrée; ce qui implique dans cet alcaloïde la présence, entre les deux fragments identifiés (V_a) et (V_b), d'un enchaînement carbone-azote inhabituel. Les schémas suivants résument les faits acquis.

Si partant des deux fragments reconnus, on veut imaginer une formule de constitution, il faut en outre tenir compte : 1° de la nature tertiaire de l'atome d'azote basique; 2° de la présence d'un enchaînement $C—CH_3$; 3° de l'existence

---

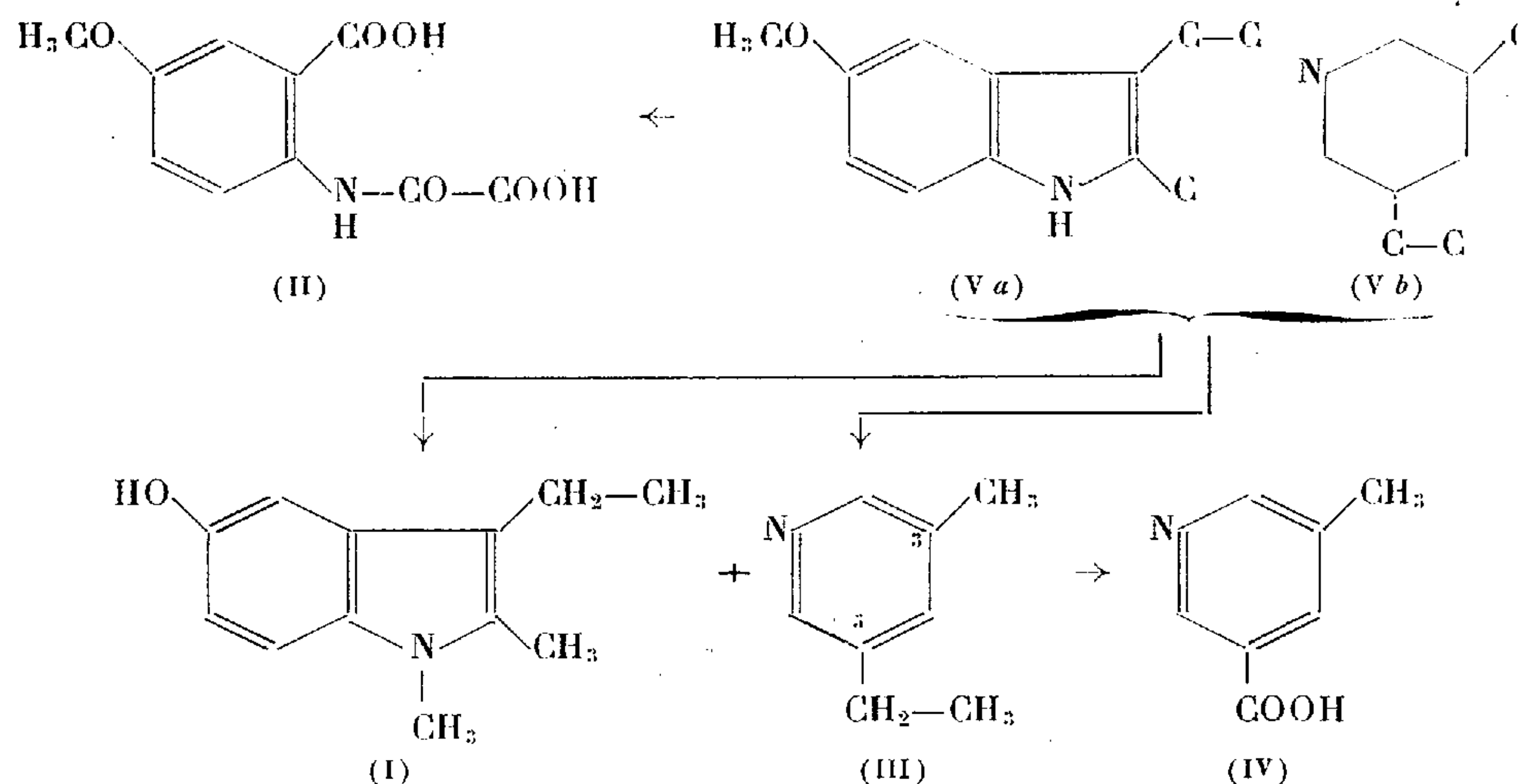
(1) *Helv. Chim. Acta*, 36, 1953, p. 1337.

(2) M.-M. Janot, R. Goutarel et R. P. A. Sneeden, *Helv. Chim. Acta*, 34, 1951, p. 1205.

(3) *in* Beilstein, *Handbuch der organischen chemie*, II-*Ergänzung band*, 20, p. 163; V. Grignard, *Traité de chimie organique*, 20, 1953, p. 143.

(4) *J. Amer. Chem. Soc.*, 69, 1947, p. 14.

en plus des trois cycles identifiés dans la dégradation, de deux autres cycles, en accord avec la formule brute $C_{20}H_{28}ON_2$.



La confrontation de ces résultats permet d'échafauder quelques formules plus ou moins plausibles, qui nous servent d'hypothèses légitimes de travail, ce qui constitue un progrès indiscutable vers l'établissement de la structure complète.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réactions de déshalogénation de cétone et de chlorhydrine* Note de Mlle **Germaine Cauquil** et M. **Jacques Rouzaud**, présentée par M. Marcel Delépine.

La déshalogénation de la chloro-1 cyclopentylphénylcétone par C_6H_5MgBr, implique nne réaction de double échange et la formation d'une chlorhydrine qui se déshalogène sans passer par la forme époxydique.

Par réaction de Friedel et Crafts entre le benzène et le chlorure acide de l'acide cyclopentane carboxylique [1], on isole la cyclopentylphénylcétone (I) [2]. L'action du chlorure de sulfuryle en léger excès sur (I) pendant 1 h au bain-marie, donne la chloro-1 cyclopentylphénylcétone (II) (Rdt 86 %, E_3 125°, chlore % trouvé 16,82, calculé pour $C_{12}H_{13}OCl$, 17). La 2.4-dinitrophénylhydrazine agissant sur (II) fournit la 2.4-dinitrophénylhydrazone (D. N. P.) de la cyclopentényl-1 phénylcétone F 171-172° (N % trouvé 16,15, calculé pour $C_{18}H_{16}O_4N_4$, 15,91).

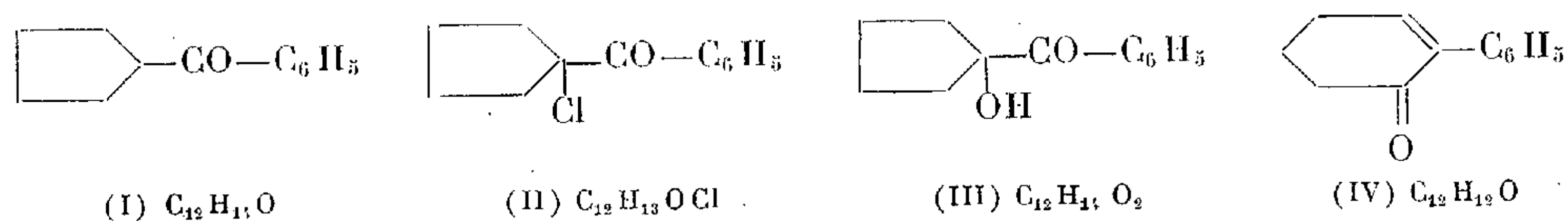
Un chauffage de (II) à reflux pendant 1 h avec une solution de potasse

---

(1) Jacquier, *Thèse sciences*, Montpellier, 1949, p. 297.

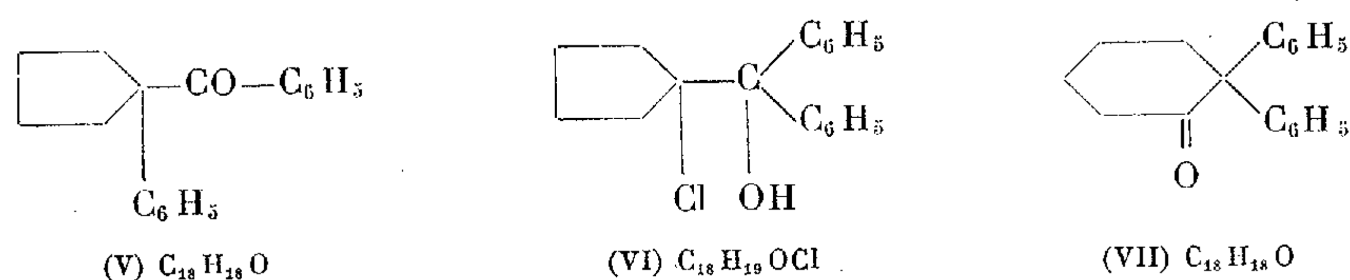
(2) D. M. Hey et O. C. Musgrave, *J. Chem. Soc.*, 1949, p. 3156.

alcoolique à 10 % conduit au cétol (III) (³) [semicarbazone (S) F 198°; N % trouvé 17,29; calculé pour $C_{13}H_{17}O_2N_3$ 17,00] : ce qui établit la constitution de la cétone (II). L'action de la 2.4-dinitrophénylhydrazine sur (III) donne la D. N. P. F 171-172° de la cyclopentényl-1 phénylcétone déjà citée.



(I) $C_{12}H_{12}O$ (II) $C_{12}H_{13}OCl$ (III) $C_{12}H_{14}O_2$ (IV) $C_{12}H_{12}O$

Dans une réaction d'hydrolyse de (II) apparemment réalisée comme celle indiquée plus haut, après passage par la semicarbazone (F 224-225°) il n'a été possible de récupérer que 30 % de produit cétonique. La cétone ainsi obtenue a les constantes suivantes : F 95°,5 (éther de pétrole-benzène), oxime F 156-157° (méthanol), S. F 224-225° (acétate d'éthyle-chloroforme) (N % trouvé 18,02; calculé pour $C_{13}H_{15}ON_3$, 18,34), D. N. P. F 160-161° (éthanol) (N % trouvé 15,81; calculé pour $C_{18}H_{16}O_4N_4$, 15,91). Ceci est en accord avec les caractéristiques de la phényl-2 cyclohexène-2 one-1 (⁴) (IV); de plus l'hydrogénation du produit F 95°,5 en présence de nickel actif, à la pression normale, conduit à la phényl-2 cyclohexanone, D. N. P. F 137-138° (éthanol) n'accusant aucune dépression lorsqu'on fait le mélange avec la D. N. P. type de cette cétone.



(V) $C_{18}H_{18}O$ (VI) $C_{18}H_{19}OCl$ (VII) $C_{18}H_{18}O$

Le bromure de phénylmagnésium ne réagit pas sur (I) à l'ébullition de l'éther, par contre en chassant ce solvant et en chauffant 30 minutes à 130° on a mis en évidence dans le mélange réactionnel : 30 % de diphényle, 18 % de (I) [D. N. P., F 132-143° (²)], des traces de (IV), 4 % d'une huile, $É_3$ 120-140°, que nous n'avons pu identifier, 34 % de phénylcyclopentylcétone (V) et des traces d'un produit F 183-184°, qui, en trop faible quantité, n'a pu être étudié.

La cétone (V) [$É_2$ 167-170°; F 53-54°, oxime F 160-161° (éthanol) N % trouvé 5,20, calculé pour $C_{18}H_{19}ON$ 5,28] donne par fusion avec de la potasse du phénylcyclopentane et de l'acide benzoïque.

La cétone (V) s'isomérise en diphényl 2.2-cyclohexanone (VII) (⁵) (Rdt 43 %), lorsqu'on la chauffe 4 h à l'ébullition du xylène avec du chlorure d'aluminium.

(³) Mme Elphimoff-Felkin, *Comptes rendus*; **236**, 1953, p. 1978.

(⁴) Guisburg et Pappo, *J. Chem. Soc.*, 1951, p. 516.

(⁵) H. E. Zaug, M. Freifelder et B. W. Horrom, *J. Org. Chem.*, **15**, 1950, p. 1191.

(VII) a été caractérisé par la F 205°, de son oxime et l'épreuve du point de fusion du mélange avec l'oxime authentique de cette cétone.

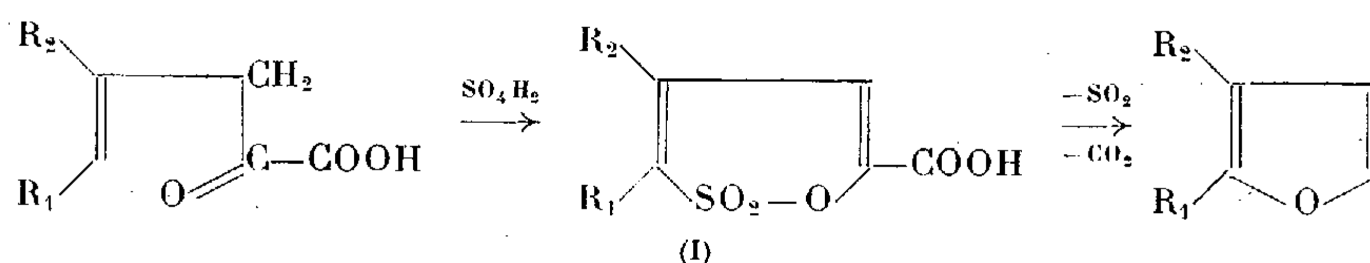
La réaction du bromure de phénylmagnésium sur (II) est donc identique à celle de ce même magnésien sur la chloro-1-cyclohexylphényl cétone ([6]). Les produits principaux proviennent, d'une part d'une réaction de double échange entre (II) et le magnésien, ce qui fournit (I) et du diphényle, et d'autre part d'une addition normale du magnésien au carbonyle conduisant à la chlorhydrine (VI) qui se déshalogène en donnant (V). La chlorhydrine (VI) est particulièrement instable : en effet dans l'action de la chlorourée sur le cyclopentylidène-diphénylméthane ([7]) on obtient directement les cétones (V) et (VII) avec seulement 15 % de rendement sans qu'il soit possible d'isoler les chlorhydrines intermédiaires.

D'autre part il n'a pas été possible d'atteindre l'époxyde par action de l'acide perbenzoïque sur le cyclopentylidène diphénylméthane. Le seul produit séparé avec 75 % de rendement fut la cétone d'isomérisation (VII). Puisque la déshalogénation de (VI) conduit seulement à la cétone (V), on peut donc conclure que la réaction se fait sans passage par la forme intermédiaire époxydique, remarque signalée dans une précédente communication ([6]).

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'acide 5-phénylpentène-4-one-2-oïque (styrylpyruvique)*. Note (*) de MM. **Marcel Fétizon**, **Hubert Fritel** et **Pierre Baranger**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

L'acide 5-phénylpentène-4-one-2-oïque est préparé à partir de l'aldéhyde cinnamique par l'intermédiaire de la cinnamylidènerhodanine. Dans des conditions analogues, les α-alkylcinnamaldéhydes donnent des produits instables qui ne permettent pas d'obtenir les acides pyruviques correspondants.

Poursuivant des travaux sur la synthèse des furannes, nous avons été amenés à étudier quelques acides-cétones éthyléniques du type (I) ci-dessous, en vue de leur transformation en furannes selon la réaction suivante :



qui est une modification de celle proposée par Verkade et Morel ([1]). Les acides

([6]) M[lle] G. Cauquil et J. Rouzaud, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 395.

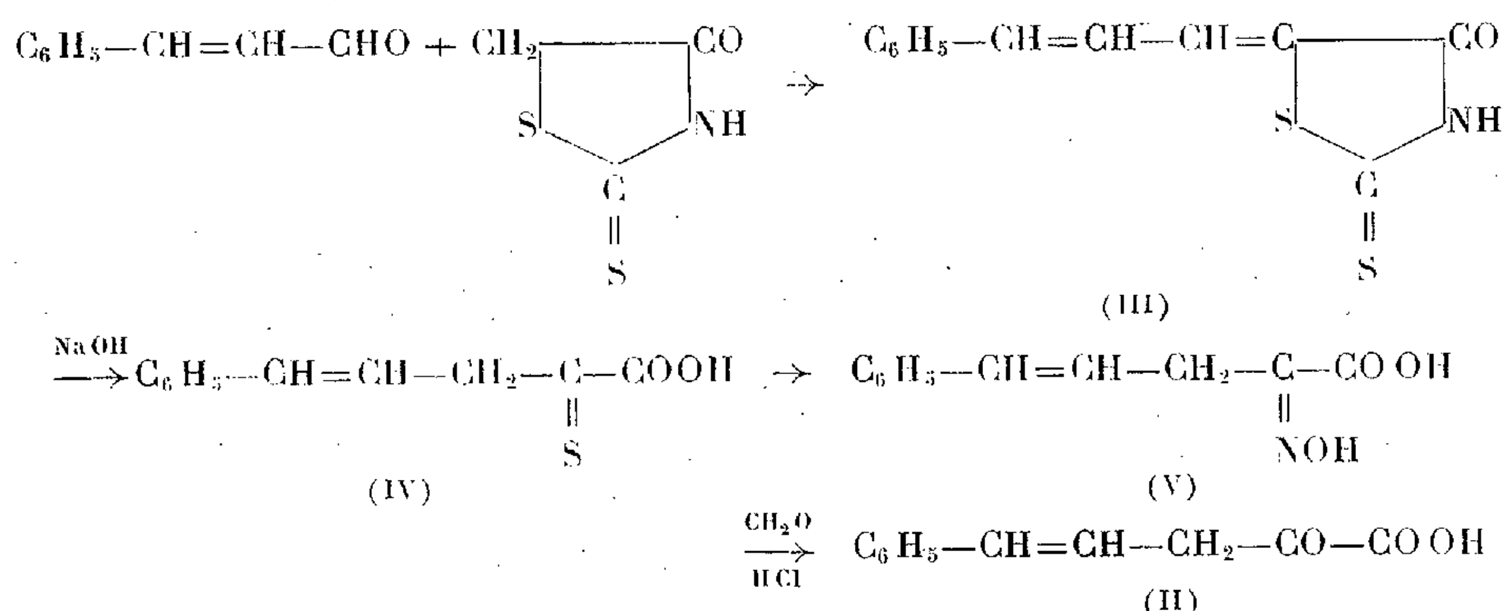
([7]) S. S. Nametkin et M. A. Volodina, *C. A.*, 43, 1949, p. 3797 *b*.

(*) Séance du 9 décembre 1953.

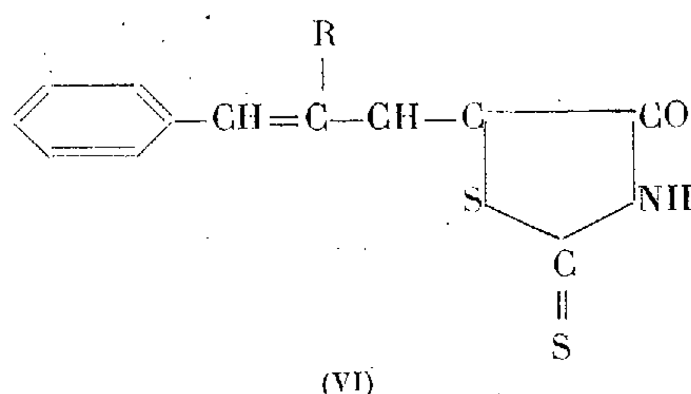
([1]) *Rec. trav. Chim. P. B.*, 67, 1948, p. 539; 68, 1949, p. 619; 70, 1951, p. 35.

α-cétoniques éthyléniques sont encore peu connus. L'acide 5-phénylpentène-4-one-2-oique (II) (β-styrylpyruvique), vinylogue de l'acide phénylpyruvique dont l'importance biologique est considérable, n'était pas décrit. Erlenmeyer [2] en a tenté sans succès la synthèse par sa méthode aux azlactones.

Cet acide est obtenu dans de bonnes conditions par l'intermédiaire de la cinnamylidènerhodanine (III), hydrolysée avec un excellent rendement en acide β-styrylthiopyruvique (IV); cet acide donne une oxime (V) qui, traitée par le formol, conduit à l'acide β-styrylpyruvique



En condensant l'aldéhyde cinnamique avec la rhodanine, selon le procédé utilisé par Girard [3], par NH_4OH dans l'éthanol, on obtient, avec un rendement de 91 %, après cinq minutes de chauffage, la *cinnamylidènerhodanine*, paillettes jaunes, F 219° (tétrachloréthane). Zipser indique F 208-209° ou F 220-221° [4]. En partant des aldéhydes cinnamiques α-substitués, on obtient les rhodanines (VI) suivantes :



(VI)

R.	F (non corr.) (°C)	Rdt (%).	Analyse et formule brute.
CH_3	204-206	90	$C_{13}H_{11}ONS_2$, calculé %, C 59,77; H 4,24; N 5,36
			» trouvé %, C 59,84; H 4,47; N 5,47
C_2H_5	166	72	$C_{14}H_{13}ONS_2$, calculé %, C 61,09; H 4,76; N 5,09
			» trouvé %, C 61,41; H 4,62; N 5,10
C_6H_5	228-230	68	$C_{18}H_{13}ONS_2$, calculé %, C 66,87; H 4,05; N 4,33
			» trouvé %, C 66,93; H 4,16; N 4,55

[2] ERLENMEYER et KUMLIN, *Ber.*, 35, 1902, p. 384; *Ann.*, 337, 1904, p. 271.
[3] *Ann. de Chimie*, (II), 16, 1941, p. 326-394.

Par chauffage de (III) au bain-marie avec de la soude à 15 %, jusqu'à dissolution complète, on obtient l'acide *β-styrylthiopyruvique* (IV) F 155° (acide acétique) avec un rendement de 100 %. Zipser ([4]) indique F 149° (alcool). Cet acide donne une coloration verte avec $FeCl_3$. L'oxime (V) préparée à partir d'une solution d'hydroxylamine dans le méthanol fond à 137-138°. Barnard et Bateman, qui préparent cet acide autrement, indiquent F 132-133° (déc.) et ne donnent pas d'analyse ([5]). Nous avons trouvé : N %, 6,95 (calculé pour $C_{11}H_{11}O_3N$; N %, 6,83). La masse moléculaire (titrage) est 208 (calculé 205,21). Le sel de S-*benzylthiouronium*, cristaux blancs, (alcool dilué) fond à 153° (déc.).

Analyse. — $C_{19}H_{21}O_3N_3S$, calculé %, C 61,44; H 5,70; N 11,32; trouvé %, C 61,59; H 5,84; N 11,92.

Le formol aqueux, à froid, en présence d'acide chlorhydrique, pendant plusieurs heures, fournit l'acide 5-*phénylpentène-4-one-2-oique* (II), feuillets blancs, F 189-193° (déc.); λ_{max} 234 mμ($\log \varepsilon = 3,84$) et 324 mμ($\log \varepsilon = 4,59$). Coloration violette avec $FeCl_3$. Par oximation, on obtient un oximinoacide identique à V.

Analyse. — $C_{11}H_{10}O_3$, calculé %, C 69,46; H 5,30; trouvé %, C 69,72; H 5,27; M(titrage), 188; calculé, 190,19.

L'hydrolyse ménagée de l'α-méthylcinnamylidènerhodanine donne avec un rendement de 83 % un acide thiopyruvique F 95° (déc.) (coloration verte avec $FeCl_3$. Ce corps est instable, difficile à cristalliser, et n'a pas fourni d'analyse correcte. L'oxime qui en dérive est elle-même très instable : F 100-106° (déc.). Il n'a pas été possible de préparer l'acide pyruvique correspondant. L'acide thiopyruvique dérivé de l'α-éthylcinnamylidènerhodanine est une huile incristallisable, qui s'altère rapidement. L'hydrolyse de l'α-phénylcinnamylidènerhodanine conduit à un produit à point de fusion élevé, ne donnant pas de réaction colorée axec $FeCl_3$.

MINÉRALOGIE. — *Synthèse à basse température de phyllites ferrifères.* Note de Mlle **Simonne Caillère**, MM. **Stéphane Hénin** et **Jacques Esquevin**, présentée par M. Albert Demolon.

Une méthode permettant d'effectuer la synthèse des phyllites à la température de l'ébullition a été décrite antérieurement par l'un de nous ([1]). Dans les essais précédents, seuls la silice, le magnésium et dans quelques cas l'alumine, avaient été utilisés. Nous avons étendu ces résultats en

---

([4]) *Monatshefte*, **23**, 1902, p. 971.
([5]) *J. Chem. Soc.*, 1950, p. 931.

([1]) S. Hénin et O. Robichet, *Comptes rendus*, **236**, 1953, p. 517.

réalisant la synthèse de silicates ferrifères. Rappelons que la méthode consiste à faire écouler, dans un ballon, à raison d'une goutte toutes les 20 s, des solutions mères très diluées contenant les constituants des phyllites. Le silicate se trouve dans un flacon A, les cations dans un flacon C. Celui-ci renferme des mélanges en proportions variables de Fe^{+++} Fe^{++} et Mg.

Afin d'éviter l'hydrolyse des sels, la solution C de cations est additionnée d'acide chlorhydrique. Cet excès d'acidité se trouvait compensé par une petite quantité de soude introduite dans le flacon A. Le ballon dans lequel s'effectue le mélange des constituants et la synthèse des phyllites contient de l'eau distillée. Dans certains cas on y ajoute NaCl, KCl ou de petites quantités de bases ou d'acide destinées à fixer le pH.

Les conditions de synthèse particulières à chaque essai sont réunies dans le tableau suivant :

Numéro des essais.	Concentration en milligrammes par litre. Flacon A.	Flacon C.			Composition du milieu de synthèse par litre (ballon).	Nature de la phyllite obtenue et formule structurale approximative des produits déshydratés.
	SiO_2.	Fe^{+++}.	Fe^{++}.	Mg.		
331.....	10	12,7	50,4	8,8	10 g NaCl, pH 8,5	Saponite
332.....	néant	12	50,4	8,8	200 mg SiO_2 pH 9 à 9,5	Saponite (*) $[(Si_{3,34}Fe^{+++}_{0,66})(Fe^{+++}_{0,88}Fe^{++}_{0,36}Mg_{1,64})]O_{11}$
338.....	10	12,7	50,4	8,8	100 g KCl pH 8,5-8,9	Saponite $[(Si_{3,6}Fe^{+++}_{0,4})(Fe^{+++}_{1,06}Fe^{++}_{0,16}Mg_{1,19})]O_{11}$ $K_{0,43}$
535.....	6	-	39,4	5,6	pH 7-7,5	Chlorite gonflante $+ \gamma Fe_2O_3$ $[(Si_{3,56}Fe^{+++}_{0,44})(Fe^{+++}_{1,69}Mg_{0,69})(Fe^{++}_{0,31}Mg_{2,04})]O_{14}$

(*) Une partie du magnésium doit être à l'état échangeable

La nature de la phyllite a été contrôlée par l'examen des diagrammes de rayons X aussi bien du produit brut que des substances chauffées ou imbibées de glycérol. Dans un certain nombre de cas ces données ont été confirmées par l'analyse chimique et l'étude thermopondérale. Les diagrammes de pertes de poids des saponites [2] mettent en évidence deux départs d'eau, l'un environ 10 %, se manifeste entre 0 et 150°, l'autre s'étale entre 300 et 500° et correspond à 5 ou 6 % de la prise d'essai. Au

(2) S. Caillère et S. Hénin, *Clay minerals bull.* 1, n° 5, 1951, p. 138-144.

contraire, dans le cas des « chlorites gonflantes » (3), (4), obtenues accompagnées d'impuretés, après un premier départ d'eau de 3 % on observe un second départ de 3,5 % entre 250 et 380° suivi, après d'un palier assez peu marqué, d'une dernière perte de poids de 1,7 % s'achevant à 430°. Celle-ci correspond au départ de l'eau de constitution du minéral. Le produit semble contenir 60 % de phyllite.

Il ressort de ces observations que la synthèse des phyllites ferrifères de type « saponite » et « chlorite gonflante » s'avère aussi facile par cette méthode que celle des produits magnésiens et alumino-magnésiens. La teneur élevée du milieu en sels sodiques provoque l'agglomération des cristallites élémentaires en plaquettes d'aspect micacé de l'ordre du centimètre. Insistons sur le fait qu'il ne s'agit pas de monocristaux, cet assemblage ne présentant aucun phénomène de biréfringence. De plus la cristallisation mise en évidence par les rayons X est plutôt moins bonne. Le chlorure de potassium a de fortes concentrations conduit, parfois, à la formation de produits d'aspect nettement colloïdal mais dont les cristallites élémentaires sont mieux organisés.

Le microscope électronique montre que les cristallites ont l'aspect de feuilles de papier froissé, typique de certaines montmorillonites, déjà rencontré dans l'étude des produits purement magnésiens.

D'une façon générale, dans les milieux riches en chlorures de potassium ou de sodium, les produits de néoformation se déposent beaucoup plus tôt qu'en l'absence de sels. Dans ce dernier cas et pour des pH de 7 à 7,5 il se forme des « chlorites gonflantes » dont l'aspect rougeâtre montre que le fer tend à s'individualiser à l'état d'oxyde. Soumise à l'action de l'aimant on constate qu'une partie de cette dernière préparation est attirable, propriété qui paraît due à la présence de γFe_2O_3. L'ensemble présente des analogies avec certains minerais de fer sédimentaires.

CRISTALLOGRAPHIE. — *Polytypisme dû à la croissance en spirale, des cristaux d'alcools normaux.* Note (*) de M. **Séverin Amelinckx**, transmise par M. Charles Mauguin.

La présence de spirales de croissance sur des cristaux d'alcools normaux supérieurs a déjà été signalée (1). Nous avons maintenant pu déduire, à partir

(3) D. M. C. Mac Ewan, D. B. Honeyborn et I. Stephen *Clay mineral bull.* 1, n° 5, 1951, p. 140-162.

(4) S. Caillère et S. Hénin, *Transactions of 4 th Inter. Congress Soil Sc. Amsterdam*, I, 1950, p. 96-98.

(*) Séance du 9 décembre 1953.

(1) S. Amelinckx, *Naturwissenschaften* (sous presse).

des figures de croissance, que ces cristaux peuvent présenter, outre le polymorphisme connu, un polytypisme très remarquable.

Nous reproduisons ci-dessous des dessins schématiques d'une spirale de croissance normale (*fig.* 1) et de trois spirales entrelacées (*fig.* 2, 3 et 4). Une

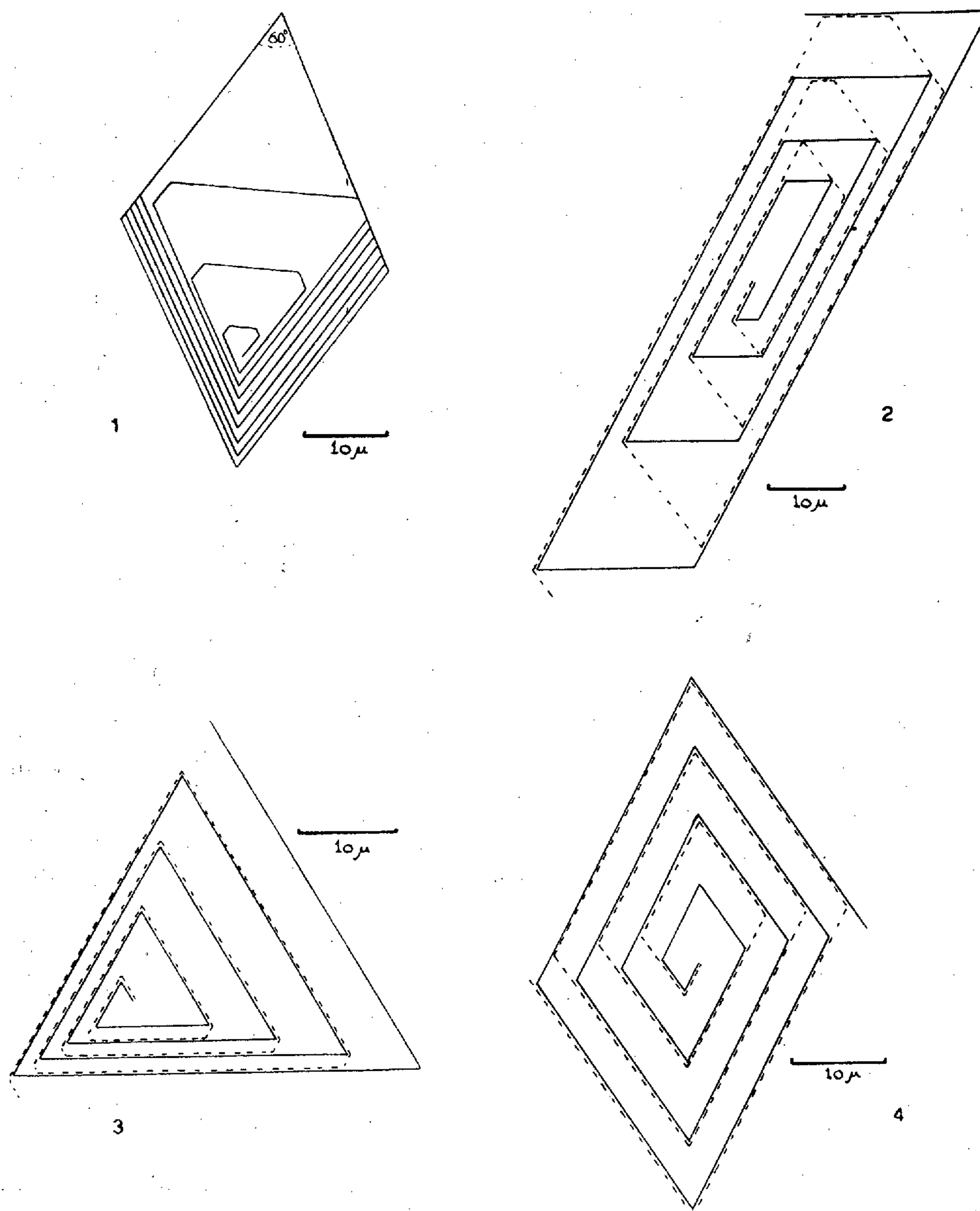


Fig. 1. — Type normal de spirale de croissance sur un cristal d'alcool.

Fig. 2. — Spirale entrelacée sur alcool normal. La différence d'orientation (φ) entre les deux lamelles constituantes est $\varphi = 60°$.

Fig. 3. — Spirale entrelacée dans le cas $\varphi = 120°$.

Fig. 4. — Spirale entrelacée dans le cas $\varphi = 180°$.

analyse montre que ces figures peuvent être décomposées en spirales simples, ceci est indiqué sur les dessins par des traits différents.

Ces figures furent observées sur la face c(001) de cristaux de l'une des modifications des alcools $C_{22}H_{45}OH$, $C_{24}H_{49}OH$ et $C_{26}H_{53}OH$. En tenant compte de la valeur particulière de l'angle aigu du losange délimitant la face c(001), et de la façon dont les molécules d'alcool sont orientées par rapport à ce plan ([2]), on peut conclure qu'ils forment des couches dont la surface est comparable à celle d'une couche de sphères dans un empilement compact. Toutefois, à cause de l'inclinaison des chaînes par rapport au plan c(001), nous n'avons pas une symétrie hexagonale de l'empilement comme dans le cas des sphères, mais seulement un plan de symétrie. Deux pareilles couches peuvent être superposées de quatre façons différentes qui sont énergétiquement possibles; elles se distinguent les unes des autres par une rotation relative de 0, 60, 120 et 180°.

Par suite de la symétrie de l'assemblage, le diagramme polaire de la vitesse de croissance d'une couche d'épaisseur unitaire présentera une ligne de symétrie. Ce diagramme peut être déduit de la figure 1. Tenant compte de celui-ci, et en suivant un raisonnement analogue à celui déjà décrit ([3]), on peut démontrer que les figures 2, 3 et 4 correspondent à trois sortes de polytypes. Seule l'hypothèse que ces cristaux sont constitués par un empilement de lamelles dans lesquelles les couches de croissance adjacentes sont tournées relativement de 60° (*fig.* 2), 120° (*fig.* 3) et 180° (*fig.* 4) permet d'expliquer les figures observées.

Il y a pourtant beaucoup d'autres possibilités de désordre et par conséquent de polytypisme. Puisque la croissance en spirale assure la répétition de la structure présente dans l'arête exposée de la dislocation, qui est à la base de la spirale, c'est précisément le désordre présent dans cette arête qui conditionne la formation de polytypes ([4]). En effet cette arête exposée peut contenir des lamelles d'épaisseur variable; il est de plus possible que plus de deux orientations y soient présentes.

Dans d'autres cas (SiC, CdI_2, biotite) l'observation microscopique des figures de croissance avait seulement permis la mise en évidence du polytypisme déjà connu à la suite d'études aux rayons X. Dans le cas présent il n'en est pas ainsi. Ceci n'a rien d'étonnant puisque la croissance de monocristaux des substances étudiées utilisables pour la diffraction aux rayons X est très difficile.

([2]) J. D. Bernal, *Z. Kristallogr.*, **83**, 1932, p. 153-155.

([3]) S. Amelinckx et W. Dekeyser, *Comptes rendus du XIXe Congrès international de Géologie*, Alger, 1953; S. Amelinckx, *Comptes rendus*, **234**, 1952, p. 971.

([4]) F. C. Franck, *Phil. Mag.*, **42**, 1951, p. 1014; V. Vand, *Nature*, **168**, 1951, p. 783, *cf.* aussi S. Amelinckx, *J. Chim. Phys.*, **48**, 1951, p. 475.

GÉOLOGIE. — *Plissements d'âge crétacé dans la région du massif d'Igounce (Basses-Pyrénées)*. Note de M. **Marcel Casteras**, présentée par M. Charles Jacob.

Une analyse structurale du massif d'Igounce et des chaînons voisins en Pays basque oriental montre qu'entre les plissements hercyniens et la phase pyrénéenne majeure de l'Éocène prennent place des mouvements d'âges anté-aptien, intra-aptien et anté-cénomanien.

Discordance anté-aptienne. — Les dépôts du Jurassique et du Crétacé inférieur, absents sur le massif d'Igounce, sont localisés sur sa bordure immédiate et, plus au Nord, dans les chaînons calcaires anticlinaux, où Urgo-Aptien, Dogger, Lias et Trias percent la couverture de schistes aptiens supérieurs qui remplissent l'aire synclinale de Tardets.

Partout on constate la transgressivité de l'Aptien, mais sans pouvoir toujours établir une discordance angulaire, parce que le plus souvent l'Aptien repose sur de l'ophite triasique. C'est le cas pour le chaînon Arguibèle-Pène Blanque-Pène Arrouye. De même les calcaires urgoniens, qui forment une voûte doublant le chaînon de l'Arguibèle au Nord du couloir schisteux du Col de Trémeilh, montrent à leur base des intercalations bréchiques dont les éléments sont, avec des quartzites carbonifères, des blocs d'ophite empruntés à un pointement de Keuper ophitique sous-jacent.

Sur les pentes méridionales du Léchancumendy, les calcaires urgoniens reposent sans discordance discernable sur les couches aaléniennes et ils débutent par des poudingues alimentés par le ravinement du Bajocien et du Lias. Par contre sur la crête de Bostmendy, une discordance angulaire entre les calcaires à *Toucasia* et leur substratum liasique est parfaitement contrôlable. Enfin les relations du chaînon calcaire Léchancumendy-Argou-Mont Bégousse avec les schistes aptiens qui l'entourent impliquent un dépôt de ces schistes sur un substratum déjà plissé.

Mouvements intra-aptiens. — La présence de diverses formations conglomératiques au sein de la série aptienne témoigne de répliques des mouvements du fond. Ainsi les calcaires urgoniens du repli frontal de l'Arguibèle renferment, bien au-dessus de leur base, des lentilles de conglomérats à éléments ophitiques. De même les calcaires et les schistes aptiens recoupés dans le chemin du Col de Trémeilh emballent des galets d'ophite isolés. La preuve la plus saisissante d'une activité orogénique intra-aptienne me semble fournie par la volumineuse brèche, à éléments de quartzites carbonifères, interstratifiée dans les schistes aptiens en face de la maison Superville, à 1 km au Nord de l'Arguibèle. Il en est de comparables à l'Est d'Etchebar. Enfin, pour des conglomérats tels que ceux de la route de

Lanne à Montory, il s'agit de schistes aptiens qui emballent des paquets de schistes empruntés aux couches sous-jacentes de la même formation.

Discordance anté-cénomanienne. — La couverture du massif d'Igounce est, en majeure partie, constituée par des poudingues que Fournier avait attribués en totalité au Permo-Trias [1]. En fait, j'ai pu y reconnaître trois formations, respectivement stéphanienne, triasique et cénomanienne.

Par la découverte, au Sud de la Mouline, de quelques végétaux stéphaniens (Fougères, Sigillaires), j'ai daté la série schisto-gréseuse qui repose sur le Dinantien et renferme, en nombreuses intercalations, les poudingues inférieurs.

A la surface du socle la couverture post-stéphanienne discordante est conservée en de nombreux témoins discontinus, à rapporter les uns au Permo-Trias, les autres au Cénomanien.

Au-dessus d'un Permien sporadique, le Trias inférieur offre la succession de puissants poudingues roses à galets de quartzite, à la base, et de grès psammitiques roses, au sommet.

A la couverture cénomanienne appartiennent de nombreux petits témoins de calcaires organogènes à Lithothamniées et de vastes lambeaux de puissants poudingues polygéniques, dits de Mendibelza, du nom du massif voisin, où P. Lamare démontra leur âge crétacé [2]. Les calcaires, gréseux et conglomératiques à leur base, où ils emballent des galets de quartzites et de calcaires carbonifères, ont des caractères lithologiques assez uniformes pour que l'on puisse étendre à tous l'âge cénomanien qu'implique la découverte de Caprines dans un de leurs affleurements au Nord de Licq. Les poudingues, d'un noir violacé, ont un ciment de grès friable qui soude des galets de quartzites ou de calcaires et des paquets de schistes carbonifères.

Dans le massif d'Igounce ces poudingues sont à rapporter au Cénomanien. En effet, dans le ravin de Susloqui, au Sud-Est du confluent des Gaves de Larrau et de Sainte-Engrâce, on les voit surmonter les calcaires cénomaniens organogènes. De plus, la large boutonnière ouverte dans le ravin de Susloqui révèle que calcaires et poudingues cénomaniens reposent en discordance angulaire sur les poudingues quartzeux du Trias inférieur.

Un dispositif comparable des calcaires cénomaniens reposant indistinctement sur les poudingues triasiques ou sur les schistes houillers peut s'observer sur les pentes méridionales du sommet 1059, au Nord de Larrau. C'est enfin la distribution parfaitement indépendante, à la surface du massif d'Igounce, des témoins de la couverture permo-triasique et de ceux d'âge cénomanien, qu'il s'agisse des calcaires à Algues ou des poudingues de

---

(1) *Carte géologique détaillée de la France au* 1/80 000e, n° 239, Feuille de Mauléon.

(2) P. Lamare, *Comptes rendus*, 221, 1945, p. 509.

Mendibelza, qui implique l'existence d'une importante phase orogénique anté-cénomanienne.

Donc mouvements anté-aptiens, répliques intra-aptiennes et plissements anté-cénomaniens ont affecté le massif d'Igounce et les chaînons voisins. Sans doute les déformations anté-aptiennes y paraissent moins intenses que dans le Pays basque occidental, où les a décrites P. Lamare ([3]), tandis qu'au contraire les mouvements anté-cénomaniens y jouent un rôle plus important, comme dans les Pyrénées plus orientales. Ainsi, chaque phase orogénique aurait eu son domaine préférentiel.

GÉOLOGIE. — *Plissement d'une terrasse quaternaire dans le Haut-Atlas (Maroc).* Note de M. **Jean Margat**, présentée par M. Paul Fallot.

Le plissement d'une terrasse alluviale dans une vallée du versant saharien du Haut-Atlas calcaire marocain semble pouvoir être attribué à un ravivement de l'accident sud-atlasique lors d'un rejeu orogénique quaternaire.

Au cours de recherches géologiques sur le Quaternaire dans le bassin du Rhéris (Haut bassin de la Daoura) dont les vallées supérieures drainent le versant saharien du Haut-Atlas marocain, une terrasse plissée a pu être observée.

Cette terrasse est située près de Tizarh dans la vallée de l'oued Ifer affluent de l'Oued Ferkla, quelques kilomètres en amont de la limite sud du Haut-Atlas, c'est-à-dire de l'accident Sud-atlasique ($x = 507$, $y = 118$), Dans ce secteur, la vallée de l'Oued Ifer coupe transversalement un anticlinal à cœur Domérien (Jbel Bou Chendi) déversé vers le Sud et chevauchant légèrement le Crétacé (accident sud-atlasique). A la hauteur des terrasses la vallée est creusée dans des grès marneux rouges du Jurassique supérieur continental.

Trois terrasses emboîtées sont visibles : une basse terrasse formée de limons et d'alluvions graveleuses non consolidés. (Altitude relative + 2 à 4 m); une terrasse moyenne formée de poudingues, très consolidés et encroutés en surface avec travertins locaux. (Altitude relative + 10 à 12 m); enfin une haute terrasse formée de poudingues à très gros éléments (jusqu'à 1,5 m de diamètre) puissants de 15 à 20 m. (Altitude relative + 25 à 30 m.) Ils reposent directement sur le Jurassique.

Cette dernière terrasse est nettement plissée : sur la rive droite, où elle domine directement le lit mineur de l'oued, cinq axes anticlinaux sont visibles sur moins de 350 m, d'orientation Ouest-Sud-Ouest-Est-Nord-Est, c'est-à-dire parallèles aux plis atlasiques. De plus sa surface est légèrement

([3]) *Comptes rendus*, 211, 1940, p. 230.

inclinée vers l'amont. Le contact avec le Jurassique n'est pas observable transversalement aux plis. Les pendages atteignent 35°.

Les deux terrasses inférieures sont parfaitement planes et l'on n'y dénote aucun signe de déformation. Immédiatement au Sud du Haut-Atlas, dans le domaine du Sillon pré-africain, on peut également observer ces trois terrasses dans la vallée de l'Oued Ifer. Elles possèdent les mêmes caractères pétrographiques mais leurs altitudes relatives s'accroissent sensiblement.

Ce plissement peut s'interpréter comme résultant du glissement de la masse de poudingue sur les grès marneux du Jurassique lors d'un rejeu récent de l'accident sud-atlasique ayant accentué le pendage du flanc Nord de l'anticlinal du J. Bou Chendi.

Le phénomène orogénique paraissant postérieur au dépôt de la haute terrasse et antérieur au dépôt de la moyenne, son âge est donc compris entre ceux des cycles quaternaires d'érosion et d'accumulation correspondants.

Sans entrer dans les discussions en cours sur les corrélations entre les cycles du Quaternaire continental et les diverses chronologies du Quaternaire, notons seulement, que suivant les hypothèses actuellements admises au Maroc ([1]), les dépôts de la haute et de la moyenne terrasse correspondraient respectivement aux deuxième et troisième Pluviaux (régressions anté et post-tyrrhéniennes ?).

Il paraît toutefois peu contestable que ce plissement soit d'âge quaternaire. Une phase tectonique quaternaire dans le Haut-Atlas, à la limite du domaine Saharien, n'avait pu encore être individualisée. Cette découverte est à rapprocher du gauchissement de calcaires quaternaires, reconnu dans la région de Tiznit ([2]), au cours d'une phase tectonique d'âge antérieur (post-milazzien et anté-tyrrhénien), des subsidences quaternaires reconnues au Maroc ([2]), et des mouvements quaternaires déjà décrits en Algérie ([3]) et dans le Sahara ([4]).

GÉOLOGIE. — *Sur la structure des régions de Tablat et Laperrine (Algérie)*, Note de M. **Louis Glangeaud**, transmise par M. Pierre Pruvost.

Le paroxysme d'âge nummulitique supérieur a amené le chevauchement, vers le Sud, de la chaîne calcaire (I_c) et de la nappe du flysch (I_d). Au Sud de ces unités, des nappes d'éjection et de glissement sont formées par la couverture crétacée décollée.

([1]) Notamment G. Choubert, *IVe Congrès Inqua*, 1953 (sous presse).

([2]) R. Ambroggi et G. Choubert, *Note et Mém. Serv. Géol. Maroc*, 2, 1949, p. 9-11. Notes et Mém. n° 74.

([3]) J. Dresch, *Ann. de Géogr.*, Paris, 1949, n° 309, p. 88-89.

([4]) R. Karpoff, *C. R. Som. Soc. Géol. Fr.*, n° 12, 1952, p. 245.

En collaboration avec MM. A. Aymé et J. Magné, nous avons pu appuyer la stratigraphie détaillée de la feuille de Tablat sur les micro et macrofaunes d'âge crétacé. Ces nouveaux documents confirment l'existence des unités paléogéographiques définies en 1932 ([1]) et permettent de préciser la structure générale de cette région.

La zone du flysch crétacé-éocène (I*d*) déjà décrite, est bordée au Sud par les écailles intermédiaires (J), avec du Trias, des calcaires jurassiques, du Crétacé et du Nummulitique. Dans la zone II (sillon tellien), la série crétacée est assez complète et plus épaisse. Au Sud de la feuille, l'autochtone montre un Néocomien (type schiste bleu) et un Aptien néritique à Orbitolines, recouverts directement en transgression par un Cénomanien inférieur avec poudingues de base et un Sénonien schisto-calcaire. Cette zone méridionale paraît présenter des lacunes assez importantes et des faciès plus néritiques que ceux de la zone II. Nous la nommerons III*a* par analogie avec la zone III de la vallée du Chéliff.

Ces nouvelles études et les résultats obtenus dans la région méridionale du Tell par MM. Caire ([2]) et Mattauer ([2]), nous amènent à augmenter encore l'amplitude probable des recouvrements anormaux pour les unités I*c*, I*d* et J. Nous avons montré, dès 1926 ([3]), l'importance du chevauchement de la nappe du flysch (I*d*). Dans nos cartes et coupes de 1936 (*loc. cit.*) sont figurés également les chevauchements des écailles intermédiaires (J). Sur les feuilles de Bouira et Tazmalt, le massif primaire du Djurdjura (I*b*, I*c*) et la nappe du flysch I*d* ont avancé probablement de 20 km vers le Sud. Le chevauchement paraît plus atténué (4 à 5 km) à l'Est et à l'Ouest du Djurdjura. Les zones I*c*, I*d*, représenteraient ainsi des *nappes dues à une compression* crustale importante provoquant un cisaillement profond du socle primaire. L'ampleur d'un tel charriage avait été reconnu depuis longtemps par P. Fallot pour la chaîne calcaire du Rif. Il a été démontré plus récemment pour la petite Kabylie (département de Constantine) ([4]).

Au Sud des écailles (J), on peut distinguer deux séries tectoniques : d'une part, l'autochtone ou sub-autochtone II, III*a* offre des plis souvent déversés vers le Sud; d'autre part, des lambeaux de recouvrement plus ou moins éloignés de leurs racines flottent sur cet autochtone. Au Sud-Est de la feuille de Tablat et au Sud de la feuille de Laperrine, apparaissent

---

([1]) L. GLANGEAUD, *Thèse Sc.*, Paris, 1932, 32 planches, 110 figures, *Bull. Serv. Carte géol.*, n° **8** et **8** ter (cartes et coupes au 1/200 000e), 1936.

([2]) *Comptes rendus*, **237**, 1953, p. 741 et 1428.

([3]) L. GLANGEAUD, *Bull. Soc. géol. Fr.*, **4**, n° 6, 1926, p. 47-60, 3 figures.

([4]) M. DURAND-DELGA, *Monographie*, n° 10, *XIXe Congr. intern. géol. Alger*, 1952; P. DELEAU, *Comptes rendus*, **236**, 1953, p. 2525.

des unités tectoniques séparées de leur zone d'origine. Nous les nommerons *unités de Tablat* (T). Dans la région de Tablat, une déformation synclinale post-nappe en a permis la conservation. Au Djebel Mesguida, l'unité supérieure (T^1) comprend des grès numidiens; ils offrent, en certains points, une disharmonie avec le Crétacé T^2 sous-jacent, dont ils sont séparés à l'Est par du Trias. Le problème se pose de savoir s'il existe une unité tectonique numidienne T^1 distincte du Crétacé sous-jacent.

Le flysch sénonien jaune T^2 à Globotruncana repose normalement en transgression à l'Ouest de Tablat, sur un Trias assez complet avec Ophites, cargneules et gypses. Ses poudingues de base reprennent tous les éléments du Trias sous-jacent (observation inédite de MM. Aymé et Lambert). Au Sud de Sidi Ameur, le Trias de l'unité T^2 est ainsi stratigraphiquement lié au Sénonien par les poudingues de transgression de ce dernier; en d'autres points, il en est séparé par un contact mécanique. Le lambeau de recouvrement T^{1-2} est bordé, sur tout son pourtour, par un liseré de Trias d'épaisseur variable qui repose en contact anormal sur le Crétacé situé au-dessous. Toutes les unités tectoniques des feuilles de Tablat et de Laperrine sont recouvertes au Sud, en transgression et discordance, par des poudingues miocènes post-nappes. Avec ces données, on peut reconstituer ainsi la succession des phénomènes.

Au Secondaire, plusieurs ondulations à grand rayon de courbure ont séparé les zones paléogéographiques I*c*, I*d*, J, II, III*a*. Avant l'Aturien, des montées de Trias diapyr se produisirent à la bordure méridionale des zones I*d* et J. *La mer du Sénonien supérieur s'avança ainsi en transgression sur des dômes triasiques qui affleuraient et avaient été érodés.* Au Nummulitique supérieur, la phase de compression paroxysmale dont nous avons montré la généralité dans toute la zone littorale provoqua un chevauchement des unités I*c* et I*d* sur la zone II (L. Gl., 1932, *fig.* 91). La région intermédiaire J entre la zone I*c* et la zone II fut violemment comprimée et écaillée. Tout le Trias des écailles intermédiaires J et des dômes anté-sénoniens fut presque entièrement éjecté. Il entraîna avec lui, le flysch sénonien et le Numidien qui le recouvraient, ainsi que des lambeaux de la couverture crétacée décollée généralement au niveau du Vraconnien.

Ces masses éjectées (*nappes d'éjection*) vont être à l'origine des *nappes de glissement* formant les unités de Tablat (T^{1-2}). Ces dernières se sont avancées vers le Sud pendant le Miocène inférieur après le paroxysme nummulitique, suivant un mécanisme décrit par ailleurs ([5]). Le Trias lié d'abord stratigraphiquement au flysch sénonien T^2, en a été ensuite détaché.

([5]) L. Glangeaud, *Bull. Soc. géol. Fr.*, (6), 2, 1952, p. 619-639; *Congrès intern. Alger*, 14, 1952, 4 figures.

Il a en effet servi de coussinet lubrifiant en s'étalant à la base de ces nappes de glissement, comme une couche de beurre sous la pression du couteau.

GÉOLOGIE. — *Le Miocène du sillon Cheliff-Soummam et la mise en place des nappes sud-telliennes (Algérie)*. Note de MM. **André Caire** et **Maurice Mattauer**, transmise par M. Pierre Pruvost.

Les nappes sud telliennes se sont mises en place entre un Miocène I (Cartennien autochtone sud-tellien) et un Miocène II (couches marines et continentales postérieures aux nappes; peut-être en partie burdigaliennes, mais non aquitaniennes).

Dans la province d'Alger, le Tell est traversé en son milieu par un sillon Est-Ouest comprenant le bassin de Bouira, drainé par l'oued Soummam, le bassin de Médéa et la partie de la plaine du Chéliff située au Nord de l'Ouarsenis.

A l'Ouest du méridien d'Alger, ce sillon est comblé par des dépôts marins d'âge miocène. A l'Est, il contient des formations continentales et saumâtres qui ont été attribuées à l'Aquitanien ou à l'Aquitano-Burdigalien, mais sans l'appui de fossiles caractéristiques. Les seuls arguments étaient pris dans des régions périphériques. Ainsi Savornin [1] rappelle la découverte dans le Chabet el Ameur, d'une molaire de *Mastodon* analogue a une forme du Burdigalien supérieur de Provence. Nous proposons de rajeunir ces formations continentales, en nous basant sur des études faites dans deux régions du Tell méridional :

I. Au Sud de la plaine du Chéliff, l'Ouarsenis a été recouvert par des nappes de glissement [2], superposées, donc postérieures, à la formation cartennienne sud-tellienne (assimilée au Miocène inférieur par les auteurs) que nous désignerons, pour simplifier, sous le nom de Miocène I, bien qu'elle puisse comprendre dans cette région de l'Oligocène supérieur (faciès Bou Allate des micropaléontologistes de la S. N. Repal).

Les formations reposant sur ces nappes montrent :

1° A la base, et localement, du Miocène à faciès cartennien. Celui-ci, mise à part sa superposition à l'allochtone, présente tous les caractères d'un dépôt postérieur à la mise en place des nappes. Il appartient au Miocène du sillon Chéliff-Soummam, unité structurale de plusieurs centaines de kilomètres, notoirement en place d'après tous les travaux antérieurs [3]. Postérieur à la mise en place des nappes, ce Miocène est donc postérieur au Miocène I. Nous le nommerons pour simplifier Miocène II.

---

(1) J. Savornin, *Thèse Sc.*, Lyon, 1920.

(2) M. Mattauer, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 741.

(3) *Voir* notamment : S. N. Repal, *Monographie*, n° 16, 1re série, *XIXe Congrès géol. intern.*, Alger, 1952.

2° Au sommet, une série marine assimilée par les auteurs au Miocène supérieur. Elle passe latéralement à des couches continentales, ou les recouvre au Sud (2) (région de Marbot et de Trolard Taza) et à l'Est (bassin de Médéa). Ces dernières s'étendent au Sud de l'Atlas de Tablat, où M. L. Glangeaud leur attribue, pour des raisons structurales, un âge probablement Miocène supérieur.

II. Le bassin de Bouira montre *dans sa partie méridionale*, étudiée par l'un de nous (A. C.), des couches continentales de même faciès que les précédentes, associées à des niveaux saumâtres. Elles sont presque horizontales dans leur ensemble et discordantes sur le Crétacé des Biban.

Or, si l'on admet le type d'évolution récemment proposé pour les régions bibaniques et sud-bibaniques [4], la nappe medjanienne repose par l'intermédiaire d'autres nappes sur le Miocène I sud-tellien (qui dans cette région ne comprend probablement que du Miocène inférieur). Cette nappe se trouvait, pendant le dépôt de ce Miocène I, dans les Bibans ou plus au Nord [5], c'est-à-dire dans des régions actuellement recouvertes par les formations continentales. Or ces dernières ne reposent pas sur cette nappe medjanienne (priabono-oligocène), mais sur le Crétacé des Bibans; elles sont donc postérieures au passage de la nappe medjanienne et par conséquent postérieures au Miocène I des Monts du Hodna. De plus, l'unité de Sidi Mohammed Amokrane [6], recouverte par les dépôts continentaux, n'a guère pu se mettre en place qu'après le Miocène I.

Si, comme tous les auteurs l'ont admis, le Miocène I de la région de Mansourah comprend du Burdigalien, le Miocène II, représenté ici par les couches rouges du bassin de Bouira, ne peut donc être aquitanien, ni appartenir à une série aquitano-burdigalienne.

Il peut être en partie d'âge burdigalien, hypothèse qui s'accorderait avec l'âge du *Mastodon* signalé plus haut. Si l'on tient compte de ses relations avec les couches marines de Médéa, il peut appartenir partiellement ou en totalité au Miocène supérieur.

Nous sommes ainsi conduits à distinguer dans le Miocène tellien :

a. sous les nappes sud-telliennes, un Miocène I autochtone dont l'âge peut varier le long de la bordure sud-tellienne et qui peut comprendre localement de l'Oligocène supérieur (faciès Bou Allate de l'Ouarsenis);

b. un Miocène II, peut être lui aussi d'âge variable suivant les points, mais qui, sur un méridien déterminé, est toujours postérieur au Miocène I.

Seules des découvertes de Vertébrés, permettraient de préciser les limites de ces formations dont l'âge exact reste à déterminer.

---

(4) A. Caire, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 1428.

(5) A. Caire et M. Mattauer, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 656.

(6) A. Caire, *C. R. som. Soc. Géol. Fr.*, 1953.

GÉOLOGIE. — *Sur la stratigraphie et la tectonique des tassilis du Sud (Tassili-N-Ahaggar), dans la région d'In Guezzam (Sahara Méridional).* Note de M. **Philippe Renault**, transmise par M. Pierre Pruvost.

A la suite d'une expédition effectuée en 1953, sous les auspices de l'Institut de Recherches Sahariennes d'Alger et du Centre de Recherches Sahariennes de Paris et sous la direction de A. F. de Lapparent, je puis donner quelques précisions sur la structure géologique du Tassili d'In Guezzam, à peine connue jusqu'ici ([1]).

Plusieurs coupes à travers le Tassili nous ont montré la succession stratigraphique suivante, de bas en haut :

a. Sur le Suggarien éruptif ou métamorphique, dont la surface est ordinairement rubéfiée ([2]), repose un niveau de grès ferrugineux, qui constitue la base de la série primaire.

b. Un important glacis pédimentaire, très développé lorsque le pendage est faible, montre une surface de grès blancs et jaunes, découpés en dalles par un réseau de diaclases orthogonales. On y observe les sections de curieux *problematica*, entrecroisés, de 5 cm de large et plusieurs décimètres de long. Des apparences de cloisons sont parfois visibles dans ces sections naturelles.

c. Dominant ce glacis, une imposante falaise, très découpée et précédée de buttes témoins, est constituée de grès grossiers à stratification entrecroisée, de grès fins, blancs, sans stratification visible, de niveaux ferrugineux interstratifiés. Cette formation contient des *Harlania* et des *Spirophyton*. La falaise est coiffée par un niveau silico-ferrugineux.

Ces trois termes peuvent être assimilés aux « grès inférieurs » cambro-siluriens de C. Kilian. L'épaisseur totale est de 100 à 150 m.

d. Derrière la falaise une dépression a été déblayée dans 10 à 25 m de grès fins en plaquettes et de marnes rouges et blanches où a été recueilli en abondance *Climacograptus rectangularis* M'Coy (déterminé par M. A. Philippot). Ce graptolithe caractérise les niveaux **17** et **18** de Miss Elles et s'observe également, bien que moins commun, dans les zones **16** et **19**. Il s'agit donc d'une manière large du Valentien inférieur ou Llandovery inférieur. Le Gothlandien déjà signalé par C. Kilian ([3]), plus à l'Est, à In Azaoua, se retrouve donc au Nord d'In Guezzam. Entre ces deux gisements fossilifères, au puits d'In Ateï, sur la bordure Ouest du synclinal d'In Azaoua, les schistes gothlandiens paraissent remplacés par un complexe de grès micacés blancs et gris, finement lités, à niveaux de schistes terreux interstratifiés et lentilles de grès violets, brèches ferrugineuses, argilolithes. Des surfaces à ripple-marks ferruginisés et à mud-cracks fossiles montrent qu'il s'agirait d'un ancien rivage.

e. Au-dessus des couches à Graptolithes, un ensemble de petits plateaux et de buttes témoins formés de grès grossiers, ferrugineux à la base, blancs, à stratifications entrecroisées, tubulures et nodules ferrugineux doivent correspondre aux « grès supérieurs » de C. Kilian, attribuables au Gothlandien supérieur et à une partie du Dévonien.

([1]) R. Karpoff, *C. R. som. Soc. Géol. Fr.*, (6), **2**, 1952, n° **10**, p. 174.

([2]) J. de Lapparent, *Comptes rendus*, **205**, 1937, p. 196.

([3]) *Comptes rendus*, **186**, 1928, p. 508.

f. Epars sur les divers termes de cet ensemble, nous avons ramassé quelques échantillons de bois silicifiés semblant indiquer une extension ancienne du « Continental Intercalaire » sur le Tassili.

Du point de vue tectonique la représentation figurée sur la carte géologique de l'Afrique au 1/5 000 000e doit être abandonnée. En réalité les formations primaires sont organisées en grandes structures N-S alternativement anticlinales et synclinales, comme l'avait déjà montré M. Lelubre ([4]) plus au Nord. Le Tassili d'In Guezzam est un synclinal de 50 km E-W sur 100 km N-S, relevé sur les bords avec un pendage de 10 à 15°, haché de failles N-S et E-W. La bordure Est en particulier est disloquée par un ensemble de brachyanticlinaux et de flexures où les pendages atteignent 45°.

Le synclinal d'In Guezzam est encadré par deux bandes N-S de Précambrien descendant jusqu'à la frontière du Niger et correspondant à deux axes anticlinaux, transformés en vallées à la suite d'une inversion de relief. L'origine de ces vallées est très lointaine. Au contraire, à l'intérieur du synclinal se développe un réseau hydrographique autochtone subséquent.

La structure présente de frappantes analogies avec celle des Tassilis du Nord, dans l'Ahnet et le Mouydir. Ici comme là, du fait des axes N-S des plissements hercyniens, de longues bandes de grès cambro-ordoviciens mordent sur le massif cristallin.

On peut se demander si les grès cambro-siluriens sont réellement marins. La fréquence d'horizons à tubulures et nodules ferrugineux, la diminution d'épaisseur semblant s'effectuer vers le N-W ([4]) indiqueraient un dépôt continental. Une étude pétrographique et l'analyse des stratifications apporteraient de précieux renseignements.

Au début du Gothlandien, une courte incursion marine amène le dépôt de sédiments fins et de graptolithes. Ces dépôts sont discontinus. Les déformations tectoniques semblent s'ébaucher dès cette époque (phase taconique).

Les « grès supérieurs » nous semblent continentaux pour les mêmes raisons. L'absence de Carbonifère doit être notée. Plus au Sud, cependant, un affleurement à *Productus* ([5]), dont l'existence demanderait d'ailleurs à être confirmée, est signalé à In Tedreft.

Par ailleurs au Sud d'In Guezzam, la dalle cambro-silurienne se relève, puis retombe au Sud, avec un pendage de 25°. Cette flexure que nous avons recoupée en plusieurs points, marque la limite actuelle du Tassili d'In Guezzam et du « Continental Intercalaire » du Tamesna, discordant.

([4]) *Bull. Serv. Carte Géol. Algérie*, (2), n° 22, 1952.

([5]) Cortier, *in* R. Chudeau, *Bull. Soc Géol. France*, (4), 13, 1913, nos 3-5, p. 172-182.

PÉTROGRAPHIE. — *Désintégration des roches cristallines sous l'action des sels.* Note de M. **Pierre Birot**, transmise par M. Emmanuel de Margerie.

De nombreux auteurs ont envisagé la possibilité d'une désintégration des roches sous l'action de cristaux salins en voie de croissance, ou par hydratation des sels (Mortensen). Une série d'expériences conduites pendant deux ans (1950-1952) ont montré qu'effectivement ce processus d'arénisation agissait avec une puissance et une rapidité extraordinaires.

Les échantillons ont été soumis au traitement suivant.

Ils étaient placés dans une étuve à la température de 70°, maintenue approximativement constante, et immergés dans une solution saturée jusqu'à ce qu'ils soient entièrement recouverts d'une efflorescence saline. Ensuite, ils ont été arrosés matin et soir de quelques gouttes d'eau. Les expériences entreprises dans les années précédentes pour mettre en valeur la désagrégation saline (« Salzsprengung ») n'avaient été que peu concluantes, parce qu'on avait versé sur les cailloux un excès d'eau qui dissolvait les cristaux. A la fin du traitement de trois mois, les fragments de granite de 100 g, soumis à l'action de l'hyposulfite de soude ont été entièrement désagrégés en arène. Dans le carbonate de soude, ils ont perdu 4 à 5 g, et 3 ou 4 g dans le sulfate de soude.

Ces nombres sont de 10 à 100 fois supérieurs à ceux que nous avons obtenus avec tous les processus d'attaque essayés jusqu'à présent. L'action du carbonate de soude et du sulfate de soude est beaucoup plus énergique que celle de l'acide chlorhydrique à 25° mélangé à une quantité égale d'eau.

La cause première de la rupture est physique, et il existe toujours une limite bien tranchée entre la roche désagrégée et la roche saine, alors que, sous des climats humides, les roches macrogrenues passent à l'arène par toutes sortes de transitions insensibles — En outre, au cours du traitement, des transformations chimiques importantes sont intervenues dans l'arène : séricitisation des feldspaths visible au microscope, production de montmorillonite décelée par Mlle Caillière.

On peut trouver dans ces résultats un élément d'explication pour la faible résistance des granites à l'érosion différentielle en climat très aride. Les massifs cristallins sont évidemment saupoudrés de poussières salées arrachées par le vent aux playas. Le processus ne fonctionne que si les roches sont à peine humectées, ce qui est réalisé par les pluies fines qui constituent une part notable des précipitations au Sahara comme dans le désert mohave, et dans les déserts côtiers, par les brouillards. Il faut faire intervenir aussi les sels produits par le roche elle-même dans un régime

climatique où le lessivage est très faible. C'est probablement dans ces conditions que les versants raides peuvent perdre leur substance et reculer parallèlement à eux-mêmes. Le rôle des pluies violentes est bien différent. En lessivant les poussières des versants raides, elles interrompent l'arénisation et se bornent à transporter les particules déjà désagrégées. Elles ne participent à la décomposition de la roche que dans les creux où l'arène s'amasse de façon durable et qui conservent après la pluie une humidité suffisante pour la décomposition chimique.

On a soumis au même traitement des granites polis, des fragments d'aplite, des roches à deux temps de consolidation et des cristaux géants d'orthose. La perte de substance a été presque nulle pour l'aplite et, pour les roches à deux temps de consolidation, de cinq à dix fois moins forte que pour le granite, ce qui est conforme à l'action de l'érosion différentielle dans les régions arides. Ce phénomène a pour cause, outre la faible perméabilité à l'eau de ces roches, le fait qu'en cassure naturelle elles sont très faiblement rugueuses, si bien qu'elles n'offrent pas d'anfractuosités pour que les cristaux en croissance se nichent et aussi pour recueillir des poussières salées. Cette interprétation est confirmée par le comportement des échantillons offrant une surface lisse. La perte de substance des granites polis a été à peu près nulle, et celle des grands cristaux de feldspath très faible.

On s'explique également l'action protectrice exercée par le vernis du désert, cette croûte ferro-magnésienne strictement localisée sur les roches renfermant une certaine proportion de silice (probablement parce que le fer n'est mobilisable qu'en relation avec la silice colloïdale dans un milieu non acide et pauvre en matières organiques). De même les surfaces éolisées des versants et des galets sont frappées d'immunité vis-à-vis de la désagrégation par le sel.

PÉTROGRAPHIE. — *Sur une nouvelle chute de météorite au Cameroun.* Note de Mme **Élisabeth Jérémine**, présentée par M. Paul Fallot.

Description de deux fragments d'une météorite pierreuse (achondrite) tombée le 13 novembre 1952 dans la région de Galim (Adamoua, Cameroun).

Deux petits échantillons de météorite ont été envoyés au Laboratoire de Minéralogie du Muséum par les soins de M. Charles Guiraudie, ingénieur-géologue du Service des Mines de Yaoundé (Cameroun). Ils ont été trouvés dans la brousse par les pasteurs Bororos à l'endroit présumé d'une chute d'aérolithe survenue le 13 novembre 1952 dans la région de Galim (120 km environ à l'Ouest de Ngaoundéré, région d'Adamoua). M. Ch. Guiraudie m'a fourni, en date du 20 novembre 1953, les renseignements suivants :

« Les chefs et notables de la région de l'Adamoua, réunis à Ngaoundéré ont entendu comme moi, le bruit d'une violente explosion. Par ailleurs M. Pierre Koch, qui se trouvait à Mayao Darlé, a pu voir et décrire le phénomène. Malheureusement, la région de Galim est peu habitée et recouverte en cette saison de hautes herbes »

Le plus petit des deux échantillons, ne pesant que 9 g, est presque entier, il montre plusieurs faces ou surfaces planes, dont trois réunies au sommet. Recouverte d'une croûte de fusion noire, terne, cette météorite possède quelques piézoglyptes peu profonds. L'un des coins, ébréché, permet de voir la cassure blanche d'une matière de structure cristalline englobant quelques chondres sphériques ou allongés et de petites taches ou mouchetures de métal. Le second échantillon, plus grand (pesant 19 g), n'a pas de croûte, il est gris-noir et sa surface, polie pour l'étude en lumière réfléchie, présente une structure bréchique.

L'étude en plaque mince met en évidence la nature pierreuse de cette météorite appartenant au groupe des *achondrites*. Comme ce nom l'indique, elle a des analogies avec des chondrites mais elle est pauvre en chondres ou en est complètement dépourvue. La composition minéralogique est la même que celle de la plupart des chondrites, mais pas la structure. Celle-ci est cataclastique, bréchiforme, hétérogène. Les minéraux principaux sont : l'olivine (de signe optique négatif), l'hypersthène, le clinohypersthène, reconnaissable par ses macles polysynthétiques; l'extinction est oblique; indices et biréfringence sont les mêmes que pour l'hypersthène, mais le plan des axes est transversal; le diopside-augite est peu abondant, la merrillite (phosphate de chaux, voisin de l'apatite) forme des accumulations de petits cristaux arrondis; le plagioclase, plus abondant que dans les chondrites, est inclus dans les minéraux, le plus souvent suivant les clivages, ou bien il remplit les interstices. Les macles polysynthétiques sont assez fréquentes; mais elles sont tellement fines et serrées et les extinctions dans la zone de symétrie tellement petites qu'il est impossible, au microscope polarisant ou à l'aide de la platine universelle, de déterminer la nature précise de ce plagioclase formé à haute température. On peut constater seulement que les indices (n_m et n_p sur les faces g') sont plus bas que celui du Baume du Canada (1,54 environ). C'est donc un oligoclase acide.

Le plus frappant dans cette météorite est la richesse en veinules noires, sinueuses qui parcourent la pierre dans tous les sens, délimitant des portions anguleuses ou arrondies de la brèche ou remplissant les fissures dans les minéraux ou encore formant des gouttelettes à l'intérieur des cristaux. La matière de ces veinules est soit complètement opaque, soit composée de très petits grains de minéraux silicatés entourés d'une poussière opaque. On admet généralement que la structure bréchique et les

veinules dans les météorites sont d'origine dynamique. Les fissures produites par l'action dynamique servent de point de départ à une fusion partielle due à un brusque changement de température; la fusion ne se propage pas dans l'ensemble de la pierre parce que la consolidation est très rapide dans les fentes entourées par les cristaux froids.

Ne voulant pas sacrifier le plus petit échantillon, je ne peux pas affirmer qu'il a mêmes structure et composition. A l'œil nu il paraît contenir quelques chondres entiers et le métal forme des concentrations plus volumineuses.

L'étude de la surface polie en lumière réfléchie montre (déterminations confirmées par M. le professeur J. Orcel) que la pierre est imprégnée de minéraux métalliques. Ceux-ci constituent des grains isolés, des poussières distribuées partout, et particulièrement un réseau presque continu de filonnets très fins qui s'anastomosent, se réunissant par places en nœuds compacts. Parfois les veinules sont remplies de la gangue parsemée de petites particules métalliques. On y distingue un sulfure — la troïlite — de couleur jaune, faiblement biréflectant et le ferronickel, blanc d'acier, isotrope. Les deux sont souvent associés, soit dans un même filonnet l'un à la suite de l'autre, soit que la troïlite constitue une mince bordure plus ou moins complète, autour de FeNi. Il existe, en outre, des grains à éclat gris-terne, plus brillants que la gangue, que nous croyons pouvoir rapporter à la chromite (ou à la magnétite). L'insuffisance du matériel dont nous disposons ne permet pas de préciser cette détermination par la voie chimique.

PRÉHISTOIRE. — *Nouveaux éléments sur les industries préhistoriques de la carrière de Sidi Abderrahman près Casablanca.* Note de M. **Pierre Biberson**, présentée par M. Paul Fallot.

La carrière de Sidi Abderrahman, près Casablanca, vient de livrer de nouveaux éléments préhistoriques confirmant que le Maroc atlantique a connu des civilisations très anciennes, voisines de la *Pebble-Culture*, qui ont précédé le Chelléo-acheuléen du type commun à toute l'Afrique.

La minutieuse étude de MM. R. Neuville et A. Ruhlmann a fait connaître l'intérêt stratigraphique et la très grande richesse préhistorique de la carrière Schneider de Sidi Abderrahman (1).

La poursuite des travaux d'extraction des roches de la dune consolidée quaternaire a permis de nouvelles découvertes qui confirment et complètent celles effectuées en 1941.

En 1951, M. M. Gigout a signalé le recoupement, par une cunette ouverte

(1) R. Neuville et A. Ruhlmann, *Coll. Hesperis, Inst. H. E. M.*, n° 8, Rabat, 1941.

à l'époque, de la falaise morte façonnée par une mer dont le maximum transgressif devait se situer vers 28-30 m ([2]).

Cette falaise est percée de grottes qui n'apparaissent plus dans la topographie actuelle mais qui sont mises au jour par les travaux en cours, au fur et à mesure de leur avancement.

L'une d'elle a livré, avec des faunes, marines d'une part, terrestres d'autre part, un mélange d'industries préhistoriques d'époques différentes toutes très anciennes. Cette grotte a été appelée la « Grotte des Ours », en raison de l'abondance des restes de *Ursus Larteti* Bourg. dans le remplissage continental remanié par la mer ([3]).

C'est une cavité d'origine vraisemblablement karstique, située à l'altitude de 24 m, au contact du substratum paléozoïque et de la dune consolidée quaternaire. Ainsi que l'indiquent les traces de nombreux griffons dans le sol de la grotte, la dissolution des grès calcaires semble avoir été provoquée par des sources abondantes qui jaillissaient au point même où affleuraient les quartzites primaires. La présence de ces sources explique que les lieux aient été fréquentés à maintes reprises par les hommes préhistoriques, bien avant même la formation des dunes et donc leur consolidation, puis leur dissolution partielle qui a provoqué la formation de la caverne.

Cette succession de phénomènes permet d'expliquer la concentration, en un point, d'industries s'échelonnant depuis l'aurore des temps quaternaires jusqu'à la dernière transgression qui a poli la grotte et l'a remplie de ses dépôts, rejetant pêle-mêle au fond de la cavité les apports continentaux qui s'étaient accumulés en ces lieux.

En raison des remaniements constatés, seul l'état physique des pièces permet de faire une classification des industries diverses que l'on recueille aujourd'hui dans le remplissage.

Pour l'instant, trois séries ont pu être isolées qui demanderont sans doute à être subdivisées par la suite :

I. Des outils très fortement roulés où dominent des galets utilisés du type des « scrapers » et « choppers » de la *Pebble-Culture* avec quelques bifaces archaïques.

II. Des outils moyennement roulés où, avec des galets taillés semblables à ceux de la série précédente, apparaissent, plus nombreux, les bifaces chelléo-acheuléens typiques.

III. Des outils faiblement roulés d'un bel Acheuléen à hachereaux avec encore de très nombreux galets sommairement aménagés.

([2]) M. Gigout, *C. R. Som. Soc. Géol. Fr.*, n° 16, 1951, p. 298.

([3]) P. Biberson, *C. R. Séances mens. Soc. Sc. Nat. et Phys. du Maroc*, n° 5, Rabat, 1953, p. 79.

En attribuant la transgression de la mer de 30 m au *Quaternaire récent* 1 (Q. R. 1) comme l'a fait récemment G. Lecointre [4], on est amené à dater de cette période les industries de la série III qui lui sont contemporaines ou immédiatement antérieures; par contre la série II serait à rapporter au *Quaternaire ancien* 2 (Q. A. 2) et la série I au *Quaternaire ancien* 1 (Q. A. 1).

Les trois séries ont des affinités nettement africaines. C'est ainsi que la plupart des types de la *Pebble-Culture* décrits par M. C. Van Riet Lowe [5] se retrouvent dans la série I. Les industries de la série II sont très comparables à celles de certains niveaux d'Oldoway, analysés par le Dr L. S. B. Leakey [6]. Quant à celles de la série III, elles présentent aussi beaucoup de similitude avec les industries acheuléennes de l'Afrique centrale et orientale, notamment du fait de la présence du hachereau.

La découverte d'instruments voisins de ceux de la *Pebble-Culture* dans les niveaux les plus anciens de Sidi Abderrahman n'a rien qui puisse étonner si l'on se souvient des pièces très roulées, signalées à plusieurs reprises par l'Abbé Breuil [7], qui ont été trouvées à l'état dérivé dans le poudingue de base de la carrière attribué en 1941 au Sicilien. En outre, les récoltes de quelques pièces se rapportant au groupe de la *Pebble-Culture* sur le reg ancien du Dra (Sud Marocain) signalées en 1952 par M. M. G. Mortelmans, G. Choubert et H. Hollard [8] font géographiquement la liaison avec les pays où la *Pebble-Culture* a été trouvée et décrite pour la première fois.

GÉOPHYSIQUE. — *Sur les anomalies gravimétriques de la région du lac Tchad.* Note de M. **Jean Lagrula**, présentée par M. Pierre Lejay.

Les résultats d'une deuxième reconnaissance effectuée en 1952 suivant les itinéraires marqués en trait fort sur la carte ci-contre, concernant plus de 200 stations, ne sauraient trouver place ici, mais leurs caractéristiques générales sont remarquables.

Nos valeurs de g, rapportées à la base de Fort-Lamy (Mme Duclaux et J. Martin), sont calculées dans le système homogène du Bureau Gravimétrique International. Des travaux récents du Service du Nivellement de Précision ont permis de bonnes déterminations altimétriques pour la

(4) *Libyca*, 1, Alger, 1953, p. 13-15.

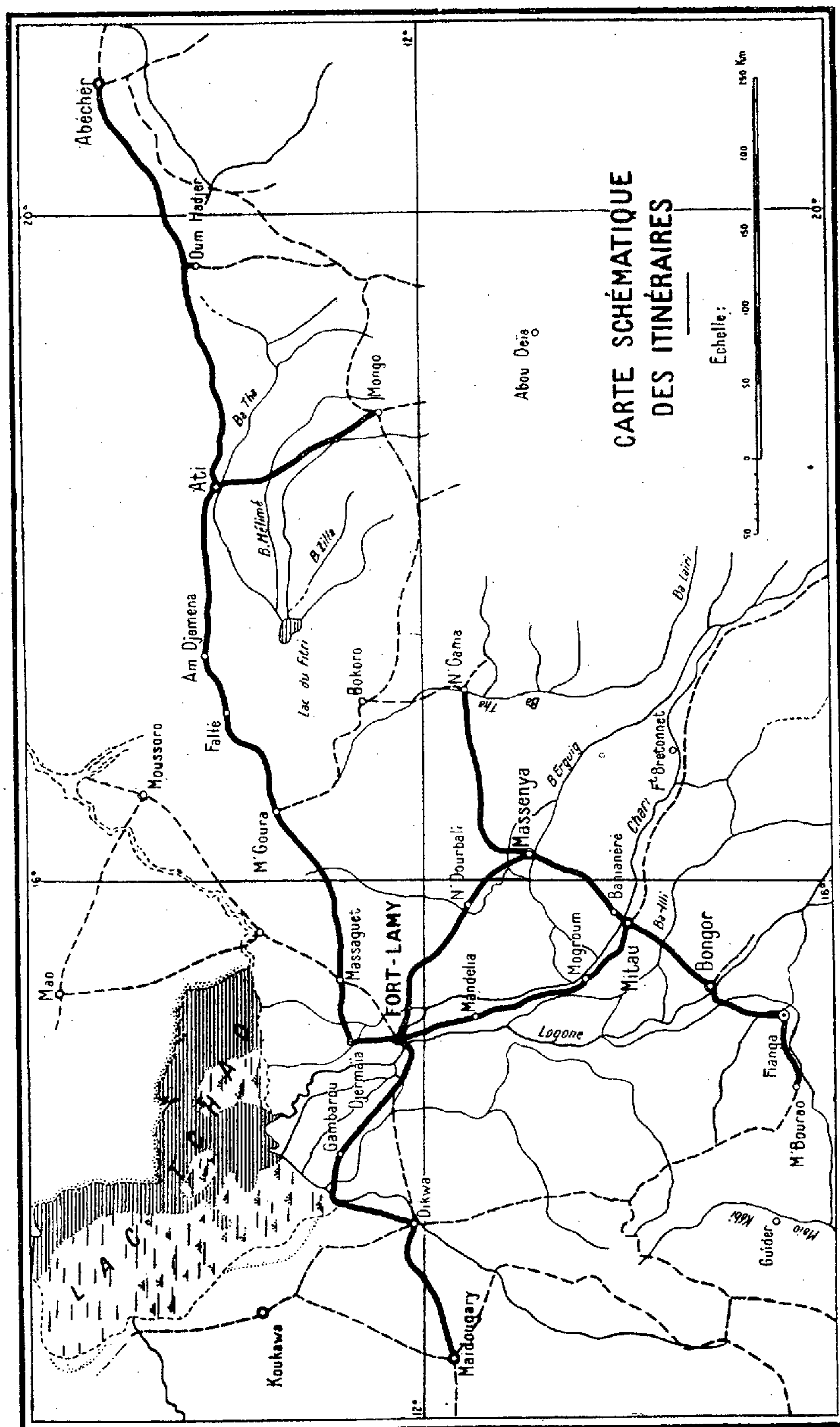
(5) *The Pleistocene Geology and Prehistory of Uganda*, Part. II : *Prehistory*. Benham and Co. Colchester, England, p. 19-31.

(6) *Oldovai Gorge*, Cambridge University Press, 1951, p. 34-73.

(7) Abbé H. Breuil et G. Zbyszewski, *Contribution à l'Étude des Industries paléolithiques du Portugal et leurs Rapports avec la Géologie du Quaternaire*, Lisbonne et Paris, Presses Universitaires, 2, p. 592.

(8) *Comptes rendus*, **235**, 1952 p. 1680.

plupart des stations. Comme de plus le relief est quasi nul, les anomalies isostatiques sont connues avec la précision de 2 ou 3 mgal, sauf vers Abécher



et Mongo où l'incertitude est, provisoirement, plus forte. A l'uniformité topographique semble s'ajouter une extrême simplicité géologique : des terrains très jeunes (plio-quaternaires) recouvriraient directement le socle antécambrien, qui apparaît en quelques affleurements et disparaît ailleurs sous une épaisseur inconnue d'alluvions. Or, les formations récentes sont bien moins denses que celles du socle; le contraste, qui peut dépasser l'unité si les sédiments sont superficiels, doit être réduit s'ils sont accumulés en puissances importantes. Nous adopterons la valeur 0,8 (densités moyennes 2,8 et 2 pour le socle et les alluvions), ce n'est évidemment qu'un ordre de grandeur.

Nos anomalies isostatiques sont caractérisées par des variations importantes et brutales. Elles s'échelonnent entre + 40 et — 20 mgal. De Fort-Lamy à Abécher, par exemple, on ne compte pas moins de 12 maxima. Les gradients isostatiques atteignent des valeurs comparables à celle du bassin néogène du Hodna (Algérie) et, sans permettre une localisation précise, assignent aux masses responsables une profondeur maxima [1] de 20, et même en certains cas 10 km. L'hypothèse la plus simple pour appliquer cette complexité inattendue consisterait à voir dans l'anomalie isostatique une fonction de la seule puissance des formations récentes, qui serait nulle pour + 40 mgal et atteindrait 3 km pour — 20 mgal. Mais ce schéma simpliste ne semble pas donner entière satisfaction aux géologues; en particulier les anomalies les plus fortes ne seraient pas à proximité des affleurements du socle. Pour le moment aucune mesure gravimétrique n'a pu être faite au juste sur un affleurement; on ne peut donc démontrer, mais il semble très probable que la profondeur du socle n'est pas seule à intervenir. A cause des gradients observés, c'est dans le socle lui-même, et non au-dessous, qu'il faudrait chercher une explication complémentaire. *L'influence des hétérogénéités de l'antécambrien, souvent négligée en gravimétrie lorsqu'il est profondément enfoui, pourrait être très importante là où il affleure.*

Le socle comporte-t-il des hétérogénéités de l'ordre de grandeur suivant : contraste de densités de 0,2 portant sur des puissances de 10 km ? Si les recherches de géologie et géophysique entrepris au Tchad assurent une réponse, elle n'intéressera pas ce seul territoire, mais par exemple le Hoggar [2] et le Canada [3], sans compter d'éventuels prolongements des phénomènes ainsi détectés.

---

(1) R. P. Pierre Lejay, *Développements modernes de la gravimétrie*, Gauthier-Villars, 1947, IIe partie; chap. IX.

(2) J. Lagrula, *Travaux de l'Institut de Recherches Sahariennes*, 8, 1952.

(3) Morris et J. S. Innes, *Gravity anomalies in the Canadian Precambrian Shield* (Communication au Congrès de Bruxelles, U. G. G. I., 1951).

OCÉANOGRAPHIE. — *Sur les transferts littoraux dans le Golfe du Lion.* Note de Mlle **Solange Vernhet**, présentée par M. Paul Fallot.

Les observations montrent une prédominance nette des actions de transfert littoral d'Ouest en Est sur celles de sens opposé, sauf le long d'étroites zones d'orientation particulière (Agde et Sète). La predominance quantitative des apports rhodaniens expliquerait les résultats de l'étude des minéraux lourds.

L'étude du littoral m'a permis de constater un remblayage plus important du flanc ouest de tous les ouvrages maritimes du Golfe du Lion, du Grau du Roi à Leucate, sauf le long de deux zones orientées au voisinage de l'Ouest-Nord-Ouest à l'Est-Sud-Est (régions de Sète et d'Agde). Ce fait implique classiquement la prédominance d'actions littorales dirigées d'Ouest en Est sur celles de sens opposé. Cette prédominance est confirmée par d'autres phénomènes : la dispersion des matériaux provenant des épis ainsi que des galets et graviers noirs provenant des roches volcaniques du cap d'Agde (à l'Est du cap); l'inflexion marquée, vers l'Est, du courant d'eau limoneuse qui, par tempête du Nord-Ouest, sort des étangs. J'ai également constaté que, pendant la durée de mes observations, un mode particulier de transfert littoral par dérive de rides submergées obliques au rivage, se faisait surtout dans cette même direction. Ces faits s'accordent bien avec une sensible dominance des vents du secteur ouest bien connue des « pratiques » de la côte et inscrite dans l'inclinaison des arbres de toute la région. Ils sont contraires à l'opinion courante basée surtout sur l'existence du grand courant de dérive Est-Ouest, mais différents travaux récents [1] ont montré que l'influence de celui-ci est le plus généralement négligeable au rivage.

La prédominance du remblayage du flanc ouest des ouvrages n'a d'ailleurs pas le caractère total qu'elle prend là où le transfert littoral ne se fait que dans un sens unique, et elle apparaît comme la résultante relativement faible de puissantes actions de sens opposé. Par suite, de faibles modifications de l'ensemble des conditions régnantes peuvent en changer le sens. C'est ce qui se passe dans le secteur de Sète où le remblayage du port par l'Est semble indiscutable, et au Grau d'Agde, régions pour lesquelles, par suite d'une orientation voisine de l'Ouest-Nord-Ouest-Est-Sud-Est, les vents du Sud ajoutent leur action à celle des vents du secteur est, alors qu'ailleurs ils ajoutent leur action à celle des vents du

(1) A. Rivière, *Proceedings of the Third International Congress of Sedimentology*, Groningen-Wageningen (Netherlands, 5-12 juillet 1951, **1**, p. 211 *et* C. Duboul-Razavet, *Proceedings of the Thirn International Congress of Sedimentology*, Groningen-Wageningen (Netherlands), 5-12 juillet 1951, **1**, p. 99.

secteur ouest. Cet état de quasi équilibre entre actions littorales inverses est souligné par le sens du remblayage du môle Richelieu, construit sur la face ouest du Cap d'Agde : bien que situé dans l'une des régions orientées Ouest-Nord-Ouest-Est-Sud-Est précitées, cet ouvrage est dégarni sur son flanc est, les matériaux provenant de l'Est étant arrêtés antérieurement par les rochers du cap d'Agde.

Les résultats de la remarquable étude de minéraux lourds faite par M. Vatan [2] montrant une prédominance de la dispersion des sédiments rhodaniens peuvent paraître en opposition avec les observations précédentes. La contradiction n'est qu'apparente si l'on n'oublie pas de tenir compte : 1° du fait évident (mais parfois négligé) que sur une côte soumise à des actions de transfert alternatif il y a toujours dispersion de part et d'autre du point d'apport massif de sédiments, même si l'un des sens de transfert est nettement prédominant; 2° de la grande prédominance quantitative des apports rhodaniens (actuels et aussi anciens) ainsi que de leur fine granulométrie qui facilite leur dispersion.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *L'équilibre de tallage du Blé.* Note (*) de MM. **Jules Carles**, **Louis Soubiès** et **Roger Gadet**, présentée par M. Raoul Combes.

Le tallage est la réaction qui permet au pied du blé de maintenir son équilibre protidique; cet équilibre est assez strict pour résister à d'importantes variations de fourniture azotée.

Les grains de blé de printemps Fylgia mis en terre emportent un capital protidique de 6,75 mg en moyenne, soit un peu plus d'un milligramme d'azote.

Les pots sont remplis d'une terre contenant 1,12 % d'azote total, dont la 200e partie seulement est en azote nitrique directement assimilable. Le nombre de pieds de blé est tel que chacun dispose de 430 g de terre, et par conséquent de 25 mg d'azote nitrique. Dans le premier pot (I) les 4/5e de cette terre ont été remplacés par du sable; le II sert de témoin; les suivants sont enrichis de quantités croissantes d'engrais azotés, 14,2 mg (III), 28,4 mg (IV), 42,6 mg (V), 56,8 mg (VI) et 113,6 mg (VII) d'azote sous forme de nitrate d'ammoniaque. Pour chacune des analyses, un pied moyen a été prélevé.

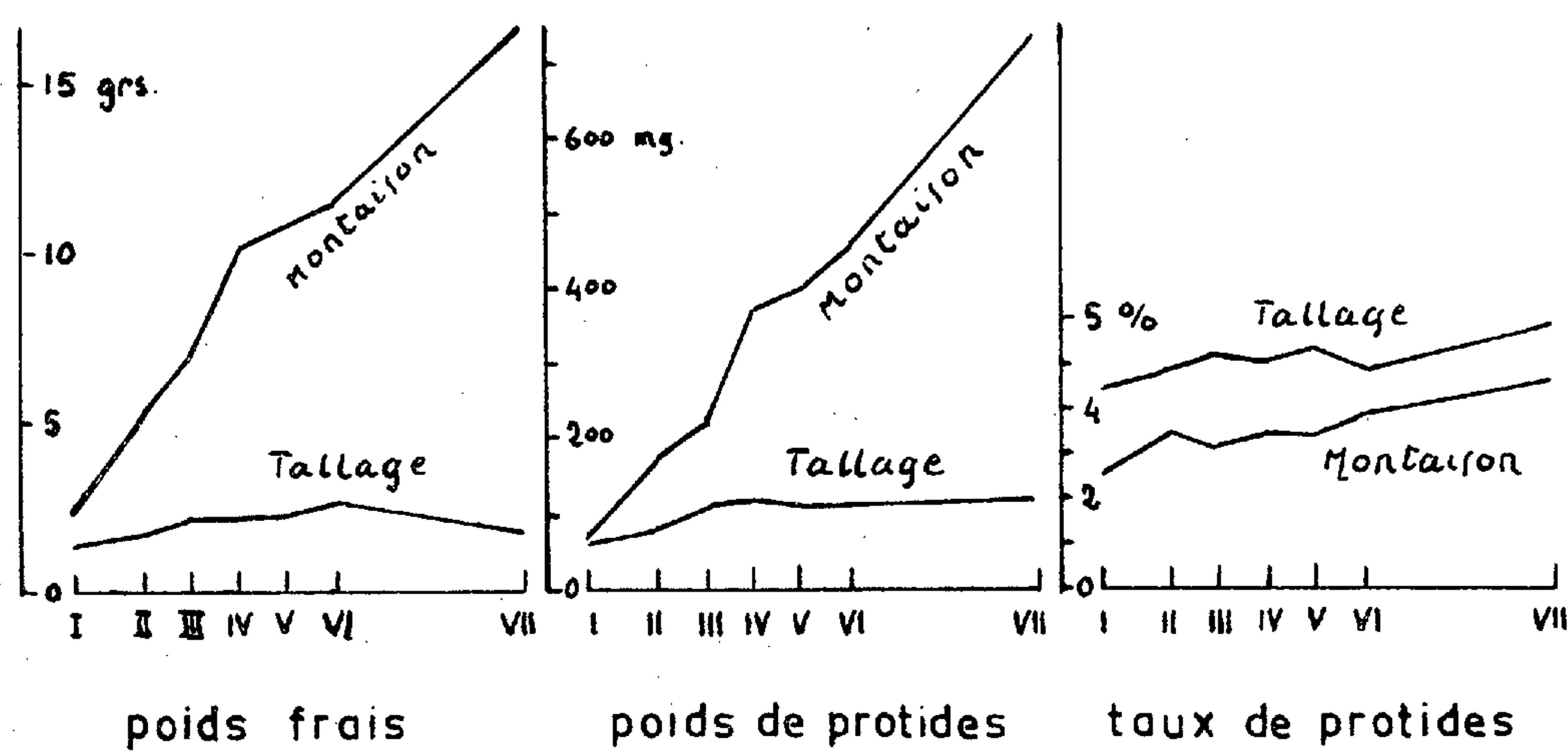
Lorsque la première feuille et les toutes premières racines se sont déve-

(2) *Sédimentation et Quaternaire*, France 1949 (*Comptes rendus du Congrès tenu en Charente et en Dordogne*, 1, p. 147).

(*) Séance du 9 décembre 1953.

loppées, 11 jours après les semailles, le capital primitif d'azote est pratiquement inchangé, mais les 4/5e de ces réserves ont passé dans la jeune tige qui pèse environ 100 mg. La jeune plante parviendra à récupérer une grande partie des réserves que détient encore la graine, mais une nouvelle période s'ouvre pour elle et l'absorption de l'azote du sol va commencer. Le système radiculaire se développe d'autant plus que l'azote est plus rare, tandis que l'abondance d'azote freine cette croissance.

Analyse d'un pied moyen de BLE au moment du Tallage et de la Montaison



En *abscisse*, la distance entre les pieds est proportionnelle à la quantité d'azote nitrique dont ils disposent.

Trois semaines plus tard, 33 jours après les semailles, nous arrivons à la période de tallage, ou, plus exactement, le tallage entre dans sa phase décisive. Jusque là, les différences d'engrais n'ont guère influé sur l'apparence extérieure qui semble dépendre encore du patrimoine héréditaire de la variété. Le développement embryonnaire de l'épi, commencé à l'époque de la quatrième feuille, est déjà assez avancé, et la tallaison est la même pour tous les pieds : trois brins dont les deux premiers se sont dédoublés.

Le maître brin représente 60 % du poids total, et le second 20 % ; les autres brins se partagent le dernier cinquième. Les limbes représentent à ce moment 60 % du poids du pied et maintiennent leur taux protidique au voisinage de 5,5 % avec une exception pour le premier qui dépasse à peine 5 % tandis que le dernier dépasse 7 %. Cette homogénéité est encore plus remarquable dans le pourcentage global qui maintient son taux entre

4,5 et 5 % avec la seule exception du dernier qui atteint près de 6 %. A ce moment, la quantité normale de protides détenue par un pied de blé oscille entre 100 et 120 mg si riche soit le sol.

A cette normalité des protides s'oppose la diversité des taux glucidiques par où se nuancent la vitalité et la santé de la plante. Au lieu d'un taux normal, les glucides présentent un optimum : synthétisés par la plante, ils manifestent sa vitalité. Les pieds pauvres en protides semblent freinés par la synthèse déficiente de leur chlorophylle (un peu d'azote suffit à faire reverdir), tandis que les pieds trop riches semblent avoir trop restreint les entrées minérales.

Quinze jours plus tard, la montée commence et les brins quittent les uns après les autres le plateau de tallage. Le changement d'équilibre est visible dans l'aspect général de la plante. Le maître brin représente encore 60 % du premier pied, mais 52 % seulement chez le témoin : le reste du pied a pris d'autant plus d'importance relative que l'azote est plus abondant, tant et si bien que le maître brin arrive à représenter moins de 30 %.

Bien que le pied ait augmenté son capital protidique jusqu'à le sextupler, le taux des protides a baissé, mais reste constant et sa normalité oscille entre 4,6 et 5 % dans les limbes, entre 1,75 et 2 % pour les gaines et autour de 3,5 % pour l'ensemble du pied.

L'augmentation des glucides est plus grande que celle des protides, mais, résultat paradoxal, le taux en est d'autant plus bas que la plante est en meilleure santé : l'abondance des protides favorise leur migration et leur utilisation [1]. L'activité synthétique et la croissance qui en résulte est d'autant plus grande que les tissus accumulent moins les produits de cette synthèse; elle est par contre freinée dans les pieds pauvres en protides, parce que leurs tissus sont surchargés de glucides.

Le tallage est donc une réaction d'équilibration du type décrit par la loi de Le Chatelier. La plante maintient son équilibre protidique d'abord par la diminution des entrées obtenue par le freinage de la croissance radiculaire, puis, au moment du tallage, par l'utilisation des brins secondaires pour y répartir ses acquisitions. La croissance proportionnelle permet d'équilibrer les taux protidiques et, la floraison finie, tous les brins en bonne santé s'installent dans un équilibre que l'on peut considérer comme typique de la variété.

---

(1) *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 1419.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur le métabolisme glucidique d'une Borraginacée vivace :* Anchusa sempervirens. I. *Glucosides et fructosides de la racine.* Note de MM. **Robert Bourdu** et **Marcel Quillet**, présentée par M. Raoul Combes.

La racine d'*A. sempervirens*, pris comme type de Borraginacée vivace contient deux séries de glucides : l'une à base de fructose : fructose, saccharose, glucofructosanes peu polymérisés; l'autre à base de glucose : glucose, saccharose, dextranes et amidon. La faible polymérisation et les termes intermédiaires semblent révéler un équipement enzymatique d'activité faible.

H. Belval et L. Evin ont signalé, il y a une dizaine d'années [1], que l'on trouvait dans les racines des Borraginacées vivaces des fructosanes d'un type spécial dont ils donnaient une description sommaire en notant qu'ils s'accompagnaient d'un peu de réducteur et de saccharose.

Ce n'est cependant pas là leur seule réserve glucidique : une accumulation d'amidon généralement accompagnée de substances dextriniformes était restée insoupçonnée, bien que facile à déceler sur les coupes par le réactif à l'iode. On comprend qu'elle n'ait pas été recherchée dans une étude rapide car les racines des Dicotylédones à fructosanes précédemment étudiées : Composées, Campanulacées, Lobéliacées n'en renfermaient jamais.

Ici nous l'avons observée surtout dans la région profonde de l'écorce, dans les rayons médullaires et les régions moyennes de la moelle. Il s'agit d'une masse importante dont on voit, pendant le cycle végétatif, le taux varier ainsi que la coloration sous l'action de l'iode, ce qui prouve qu'elle intervient d'une façon active dans le métabolisme.

La présence de glucosanes à côté de fructosanes dans l'organe de réserve rapproche plutôt ce chimisme de celui de certaines Monocotylédones dont les bulbes et les rhizomes présentent également ce double équipement glucidique : Liliacées, Amaryllidacées, Iridacées, etc.

Voici les résultats de nos recherches chimiques sur la constitution glucidique totale de la racine d'*Anchusa sempervirens*, bon représentant de la famille, dont nous nous proposons de publier incessamment les variations saisonnières.

L'extraction des glucides a été conduite avec toute la prudence possible pour ne point altérer ceux dont la fragilité est notoire.

1° *Groupe des sucres réducteurs, du saccharose et des glucofructosanes.* — Tout est entraîné par l'alcool à 60° bouillant. Puis après les purifications ordinaires, la liqueur est chromatographiée sur papier (entraîneur :

(1) *Comptes rendus*, **216**, 1943, p. 900.

phénol/eau; révélateur : urée (5 g), acide phosphorique (5 ml), eau (15 ml), éthanol (q.s.p. 100 ml).

Le réducteur est constitué par le mélange : glucose-fructose. Les fructosides forment une succession régulière de 9 taches distinctes se situant entre le saccharose et le point de départ. On n'observe jamais la traînée typique correspondant aux polymères supérieurs des chromatogrammes des Composées [2]. Le rythme des taches est, par contre, tout à fait comparable à celui des premiers termes de la série des glucofructosanes de *Taraxacum dens-leonis* auxquels nous les avons référés; ce qui laisse supposer que ce sont là les mêmes sucres. Leur taux peut s'élever à 17 % du poids sec.

Tous ces fructosides donnent des complexes barytiques solubles à l'eau froide mais insolubles dans un milieu tant soit peu alcoolisé. Séparés ainsi du réducteur et du saccharose, débarassés de la baryte, précipités plusieurs fois par l'alcool fort, ils donnent une masse hygroscopique, non réductrice, dont le pouvoir rotatoire spécifique $[\alpha]_D$ est voisin de $-10°$. L'hydrolyse acide donne un mélange de glucose et de fructose de pouvoir rotatoire spécifique $[\alpha]_D = -65°$ à $15°$, ce qui correspond à une proportion moyenne de 18,5 % de glucose. Il s'agit donc d'un groupe de glucofructosanes riches en glucose comme peuvent l'être les premiers termes de la série extraite des Topinambours.

2° *Groupe des dextranes.* — Au long de l'année, sauf au moment de la floraison, il est possible d'extraire par une lixiviation rapide à l'eau à 80°, en milieu neutre, des substances qui résistent à la défécation au sous-acétate de plomb, ne donnent jamais de bleu à l'iode, ont un pouvoir rotatoire fortement dextrogyre et ne livrent que du glucose à l'hydrolyse acide. ($[\alpha]_D$ de l'hydrolysat $= +52°$; glucosazone typique.) Suivant l'époque certaines non réductrices, se colorent en rouge-brun par l'eau iodo-iodurée, coloration qui disparaît à chaud pour réapparaître à froid, d'autres restent incolores dans ces conditions et présentent un pouvoir réducteur faible. Ces caractères sont ceux des érythrodextrines et des achroodextrines signalées dans l'hydrolyse *in vitro* de l'amidon mais jamais isolées encore, à notre connaissance, des organismes vivants.

Leur proportion n'est pas négligeable : généralement voisine de 1 %, on peut en trouver jusqu'à près de 2 % du poids sec. Précipitées par l'alcool fort, ces dextrines donnent une poudre blanche amorphe, peu hygroscopique de pouvoir rotatoire spécifique respectivement de $[\alpha]_D = +160°$ pour la première et de $[\alpha]_D = +115°$ pour la seconde.

3° *Groupe de l'amidon et des substances amyloïdes.* — La pulpe précédemment épuisée, traitée par l'eau bouillante donne un empois bleuissant

(2) M. Quillet et R. Bourdu, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 1079.

fortement par l'iode. Cet empois traité par l'amylase pancréatique, déféqué pour ôter la gomme entraînée, puis hydrolysé à fond par ClH donne une quantité de glucose qui permet d'évaluer la richesse initiale en amidon. La pulpe en contient de 35 à 40 % du poids sec.

Cet équipement glucidique paraît typique des Borraginacées vivaces sur lesquelles l'un d'entre nous a déjà fait plusieurs sondages. Il est complexe, mais, peut être, cette complexité apparente s'explique-t-elle simplement par la lenteur et la faiblesse relative de l'activité enzymatique pendant une grande partie de l'année, ce qui rendrait compte à la fois de la persistance des glucides intermédiaires et de l'inaptitude à polymériser les glucofructosanes plus haut que les premiers termes de la série classique.

HISTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Étude histologique de la formation du point végétatif dans le bourgeonnement de pétioles de* Drosera rotundifolia *L.* Note de Mme **Anna Favard**, présentée par M. Raoul Combes.

L'étude histologique du bourgeonnement pétiolaire de *Drosera rotundifolia* nous révèle que le point végétatif naissant, issu d'une ou de quelques cellules épidermiques produit, très précocement des feuilles avant d'être organisé complètement et ne montre à aucun moment d'initiales apicales.

Sur le pétiole isolé, le bourgeon proprement dit se forme par dédifférenciation progressive et orientée d'une ou de quelques cellules de l'épiderme supérieur.

Les premières mitoses anticlines commencent dans les *cellules banales de l'épiderme* où elles affectent une aire assez étendue. Les cellules stomatiques, les cellules distales des poils *demeurent toujours inchangées*. A ces premières divisions font suite d'autres, surtout périclines, et quelquefois obliques, donnant naissance à des groupes de petites cellules logées d'abord à l'intérieur de la membrane de la cellule-mère, mais qui, par la suite la déchirent en déterminant la formation de petits renflements. Cependant, toutes les cellules-mères n'évoluent pas en même temps, certaines prolifèrent plus vite paraissant induire les divisions voisines. Il s'édifie ainsi un massif de petites cellules en avance sur les voisines, toutes issues d'une ou de quelques cellules épidermiques seulement.

L'impulsion prolifératrice gagne souvent très tôt les tissus sous-jacents qui s'adaptent à la croissance de l'épiderme. Mais contrairement à l'opinion de Behre (1) nous avons constaté que *l'assise sous-épidermique est étrangère à l'édification du méristème apical des bourgeons.* Ceci se voit à l'étude minutieuse et répétée, sur de nombreux échantillons, de l'évolution

(1) *Planta*, 7, 1929, p. 208-306.

du mamelon épidermique et du comportement des lacunes et des chambres sous-stomatiques du mésophylle.

A partir de la cellule-mère épidermique, une différenciation progressive s'observe tandis que les cellules se multiplient. Elle s'accentue peu à peu dans une zone médiane ou latérale où la prolifération est plus active. Dans le renflement arrondi qui se constitue, on suit, sur une même coupe la transition entre les cellules moins dédifférenciées des bords et de la base, et celles déjà méristématiques d'un petit massif médian ou latéral qui deviendra le méristème apical. Les cellules plus vacuolisées de la base de la production épidermique et les cellules remaniées du mésophylle, d'abord en simple contact, évoluent en un tissu commun qui raccorde le méristème aux tissus du pétiole. A la fin de ce stade, l'épiderme du futur bourgeon forme une couche continue dans la partie médiane du méristème apical. Il renferme des tanins. L'assise sous-épidermique, au contraire n'est continue que par endroits.

A partir de ce stade s'amorce un changement déterminant. La dédifférenciation s'arrête à la base et sur les côtés des tissus touchés. Par contre, dans le méristème apical, s'accentue une prolifération latérale accompagnée d'un surcroît de dédifférenciation affectant une partie plus ou moins grande de l'apex, parfois sur deux côtés. On y distingue des divisions périclines de l'assise sous-épidermique là où elle est nette. De cette prolifération vont naître les premiers initiums foliaires. La poussée qui en résulte amincit l'épiderme là où elle a lieu, et en même temps l'apex s'aplatit.

Quand elles sont deux, les premières ébauches foliaires sont souvent opposées mais peuvent être jumelées. Elles se différencient très vite en donnant de petites feuilles pourvues ou non d'un ou de plusieurs tentacules, Mais il y a parfois une seule ébauche foliaire, plus ou moins embrassante. qui peut englober presque tout le méristème apical. Après la surrection de ces ébauches foliaires déjà différenciées dorsalement, le point végétatif, fortement entamé, se reforme plus ou moins rapidement et donne naissance à de nouvelles feuilles.

Ainsi le petit renflement épidermique qu'on pourrait appeler pro-caulinaire, va former les premières feuilles alors qu'il ne comprend qu'un *début d'organisation*; l'épiderme apical est individualisé, mais la deuxième assise tunicale est encore peu nette; un méristème vacuolaire assez irrégulier commence à s'organiser à la base. Ce qui est particulièrement important, c'est que ce point végétatif primordial ne *commence pas par mettre en place des cellules initiales axiales mais un groupe de cellules méristématiques primaires* mal organisé, sur les côtés duquel des différenciations plus poussées donnent naissance aux initiums foliaires. Ainsi dès sa formation, le point végétatif est surbordonné à la naissance plus ou moins latérale des

feuilles. Celles-ci laissent apparaître dans l'aire apicale axiale, *l'ébauche d'un méristème primaire d'attente* [2]. Bien que ce méristème d'attente ne soit pas encore visible sous l'épiderme il s'esquisse déjà dans les cellules épidermiques terminales qui, lors de la naissance des initiums foliaires, deviennent moins méristématiques que les autres (présence de grandes vacuoles et de beaucoup de tanins). Plus tard il s'étendra à mesure que les feuilles naîtront plus latéralement.

En conclusion, nous insistons sur cette *organisation progressive* du point végétatif. La naissance des feuilles, qui est déterminante, se fait d'abord d'une manière assez anarchique, et les premières feuilles sont de formes peu constantes, parfois même rudimentaires. L'ontogenèse foliaire ne se régularisera que peu à peu, en devenant de plus en plus latérale. Le méristème apical sous-épidermique dont on ne saisit pas pendant longtemps d'organisation précise va donner l'anneau initial subterminal et le méristème médullaire. Pendant ce temps, le méristème terminal d'attente s'individualisera de plus en plus.

BOTANIQUE. — *Étude cytologique d'un hybride naturel intergénérique d'*Hordeum *et d'*Agropyrum : X Hordeopyrum Rouxi *Nob.* Note de M. **Marc Simonet**, présentée par M. Louis Blaringhem.

Un hybride naturel *Hordeum secalinum* ($2n = 28$) *X Agropyrum repens* var. *littorale* ($2n = 42$) = *Hordeopyrum Rouxi* Nob. a été retrouvé sur le littoral méditerranéen. Ses épis possèdent une structure en mosaïque du nombre des épillets des espèces parentes sur les dents du rachis. Il est à $2n = 49$; soit un doublement chromosomique ♀ ($2n = 28$ ♀ + $n = 21$ ♂ : $2n = 49$).

Il existe sur notre littoral méditerranéen une Graminée dont la constitution morphologique, la stérilité et la rareté ont vivement intéressé les premiers botanistes qui l'étudièrent.

Découverte en 1858 par H. Roux, et aussitôt appelée *Agropyrum (Triticum) Rouxi* Gren. et D. Jouve, puis *Triticum Rouxi* D. Jouve fut ensuite *Rouxia hordeoides* comme genre (Husnot) ou sous-genre (Rouy), son statut spécifique est toujours discuté. C'est Duval-Jouve, en 1875 qui, semble-t-il, émit le premier [1] l'hypothèse d'une origine hybride, hypothèse reprise depuis par certains auteurs, mais aussi rejetée par d'autres; et si hybridation il y a eu, les avis diffèrent quant aux espèces qui auraient pu, éventuellement, jouer un tel rôle. Tous sont cependant d'accord pour trouver la plante curieuse, intermédiaire entre les *orges* et les *chiendents*.

---

(2) R. Buvat, *Comptes rendus*, 223, 1951, p. 813.

(1) *Bull. Soc. Bot. France*, 22, 1875, p. 285.

Morphologiquement, la plante présente dans ses épis une structure en mosaïque; à la base de l'épi, quelques épillets ternés du type *Hordeum*, au milieu des épillets géminés et au sommet des épillets solitaires du type *Agropyrum*. Ce fait a déjà été signalé chez quelques hybrides intergénériques, *Agroelymus* et *Hordeosecale* réalisés précisément entre des genres des Sous-tribus des *Hordeacæ* à épillets ternés (*Elymus*, *Hordeum*) et des *Triticeæ* à épillets solitaires (*Agropyrum*, *Triticum*, *Secale*).

Depuis de nombreuses années, il ne paraît pas que la plante ait été retrouvée. Nous nous sommes proposé de la rechercher, d'essayer d'en préciser l'origine, le rang spécifique et d'en étudier le comportement cytologique. Ce sont les premiers résultats de ces études qui font l'objet de la Note actuelle.

La plante est très rare; nous n'avons pu en découvrir que deux exemplaires, l'un en 1935 en compagnie de notre ami Kuhnholzt-Lordat, l'autre en 1937, dans les prairies maritimes situées entre Montpellier et Palavas (Hérault). Pérènnes et transplantés en milieu humide, ils se cultivent très bien en pots.

Dans les deux cas la plante fut trouvée au milieu d'une colonie bien établie d'*Hordeum secalinum* d'où elle émergeait par sa taille plus haute et ses épis allongés; la colonie était formée à quelques mètres de nombreux pieds d'une forme littorale, gracile et élevée d'*Agropyrum repens* (*sensu lato*), à l'exclusion de toute autre espèce du genre.

Les deux exemplaires récoltés étaient entièrement stériles et bien semblables à la plante de Roux : touffes cespiteuses et épis toujours un peu fragiles du type *Hordeum*, mais allongés et grêles du type *Agropyrum* et présentant aussi la structure en mosaïque. Pour les autres caractères morphologiques et végétatifs ils sont également bien intermédiaires entre les *H. secalinum* et *A. repens* var. *littorale* parmi lesquels ils ont été récoltés.

Du point de vue cytologique l'*H. secalinum* est tétraploïde à $2n = 28$, l'*A. repens* hexaploïde à $2n = 42$ et les deux individus intermédiaires récoltés parmi eux sont heptaploïdes à $2n = 49$, c'est-à-dire instables et non équilibrés comme le sont en général les hybrides réalisés entre plantes à nombres chromosomiques différents. De plus, il est remarquable de signaler que dans les deux cas, il y a eu doublement de la garniture chromosomique de l'*H. secalinum* ($2n = 28$ ♀ $+ n = 21$ ♂ : $2n = 49$). En l'occurence, l'*H. secalinum* au pied duquel les deux plantes ont été trouvées a du jouer le rôle de porte-graines; nous pouvons donc le considérer comme le géniteur ♀. Dans la littérature, les exemples de doublements chromosomiques d'origine ♀ sont d'ailleurs nettement plus fréquents que ceux d'origine ♂.

Pour nous, il ne fait pas de doute que la plante de Roux est un hybride : les analyses morphologiques et cytologiques concordent. De plus, puisque nous avons aussi des données sur le sens de l'hybridation, nous confir-

mons (²) notre proposition d'appeler la plante : *X Hordeopyrum Rouxi* Nob. (*H. secalinum* × *A. repens* var. *littorale*) = *Agrohordeum Rouxi* G. Camus (³).

Les hybrides naturels entre les *Hordeaceæ* et les *Triticeæ* ne sont pas communs. Stebbins et ses collaborateurs (⁴) ont notamment récolté et étudié aux États-Unis, en Californie, un *Agropyrum pauciflorum* ($n = 14$) × *Hordeum nodosum* ($n = 14$) assez voisin par conséquent de l'*Hordeopyrum Rouxi*. Expérimentalement, nous savons que M. De Cugnac a réalisé une combinaison aussi proche *Hordeum secalinum* × *Agropyrum caninum* dont nous donnerons prochainement le détail.

L'analyse méiotique de l'*Hordeopyrum Rouxi* n'a pas encore été entreprise, mais elle fera l'objet d'une étude ultérieure. Notons dès maintenant que Stebbins et ses collaborateurs (*loc. cit.*) ont trouvé dans la réduction chromatique de l'*A. pauciflorum* × *H. nodosum*, à la métaphase I, une conjugaison assez forte, la combinaison la plus fréquente (45,3 %) étant de 6 bivalents et 16 univalents ($6_{II} + 16_{I}$). D'autres hybrides entre *Agropyrum* et *Elymus* ont parfois une conjugaison encore plus forte. Il est remarquable que des hybrides entre Sous-tribus différentes aient un tel comportement méiotique, alors qu'entre genres d'une même Sous-tribu comme les *Triticeæ*, les hybrides F_1 *Triticum* × *Secale*, *Aegilops* × *Triticum*, par exemple, ont le plus souvent une conjugaison nettement plus faible, en majorité asyndétique (⁵).

BOTANIQUE ET EMBRYOGÉNIE. — *Sur les très jeunes plantules de* Ceterach officinarum *Willd. et d'*Asplenium Trichomanes *(L.) R. Br. récoltés dans le Midi de la France.* Note de Mme **Lily Rohlfs**, présentée par M. Louis Blaringhem.

La culture de prothalles et de jeunes plantules, au laboratoire, dans des conditions de lumière atténuée et d'humidité d'air saturé, a permis de suivre la croissance des deux espèces et de les distinguer dès la première fronde dressée sans écailles. Les frondes 2, 3, 4 des Ceterachs portent les écailles caractéristiques du genre.

Nous avons récolté à Sisteron (Basses-Alpes), au mois d'avril 1952, un lot de plantes adultes *Ceterach officinarum* Willd. et quelques *Asplenium Trichomanes* (L.) R. Br. Ces plantes, mises à l'étude au Laboratoire de Botanique de la Faculté des Sciences et surveillées depluis plus d'un an au point de vue de leur croissance régulière, ont donné un an après, des prothalles et, quelques mois plus tard, des plantules à divers âges.

(²) *Comptes rendus*, **201**, 1935, p. 1210.
(³) A. Camus, *Ann. Soc. Linnéenne*, Lyon, **79**, 1935, p. 53.
(⁴) *Ann. J. Bot.*, **33**, 1946, p. 579.
(⁵) *Ann. Amél. des plantes*, 1952, (2), p. 175.

D'autre part et au cours des mêmes recherches, nous avons trouvé sur un rocher calcaire du territoire de Forcalqueiret (Var), une faille peuplée uniquement de *Ceterach officinarum* Willd. C'est l'examen détaillé de cette récolte qui nous a permis de faire une analyse des caractères infantiles des écailles de cette Fougère ([1]). Nous avons pu suivre le développement de la très jeune plantule *a* nourrie par un prothalle (*fig. a*) en pleine force : à la base, une houppe de poils rhizoïdes et des anthéridies nombreuses, les unes ouvertes et vides, d'autres en voie de développement; au-dessus une racine primaire encadrée d'archégones. La jeune plantule est fixée solidement sur le prothalle et la première fronde est un axe allongé que termine une spatule cordiforme. La vascularisation est très simple : une colonne centrale avec dichotomie à quelques dizièmes de millimètre de l'encoche; la dichotomie est bien visible sur la première fronde 1 (*fig. c*) qui n'a pas de déroulement en crosse. Sur les bords de la lame dressée, de petites émergences multicellulaires, dépourvues de chlorophylle, ont retenu notre attention, alors que les écailles caractéristiques du *Ceterach* ([1]) n'ont pu être observées que sous les seconde et troisème frondes (*fig. c*, 2 et 3); on peut attribuer l'absence d'écailles sur la fronde 1 à un arrêt de développement concordant avec la croissance des frondes ultérieures 2 et 3.

L'examen fait au microscope, à un faible grossissement, nous permet de constater, pour la racine, une épaisseur cylindrique. Or, nous avions, pour le contrôle de la dénomination de cette plantule, le lot abondant et prospère prélevé à Forcalqueriet (Var) et soumis, depuis un an, aux mêmes conditions physiologiques d'élevage au laboratoire. Il y a identité de développement pour toutes les phases du début de la croissance. Nous avons suivi, semaine par semaine, le développement des jeunes plantules et nous donnons les dessins de *Ceterach officinarum* Willd. depuis le prothalle jusqu'à la quatrième fronde. Il y a d'ailleurs, pour de nombreux exemplaires, disparition précoce de la jeune racine et la croissance des plantules est alors assurée grâce au développement d'une houppe de rhizoïdes étalée sur la terre provenant de la station d'origine. Cette terre recouvre le fond d'un vase plat en faïence recouvert par une plaque de verre.

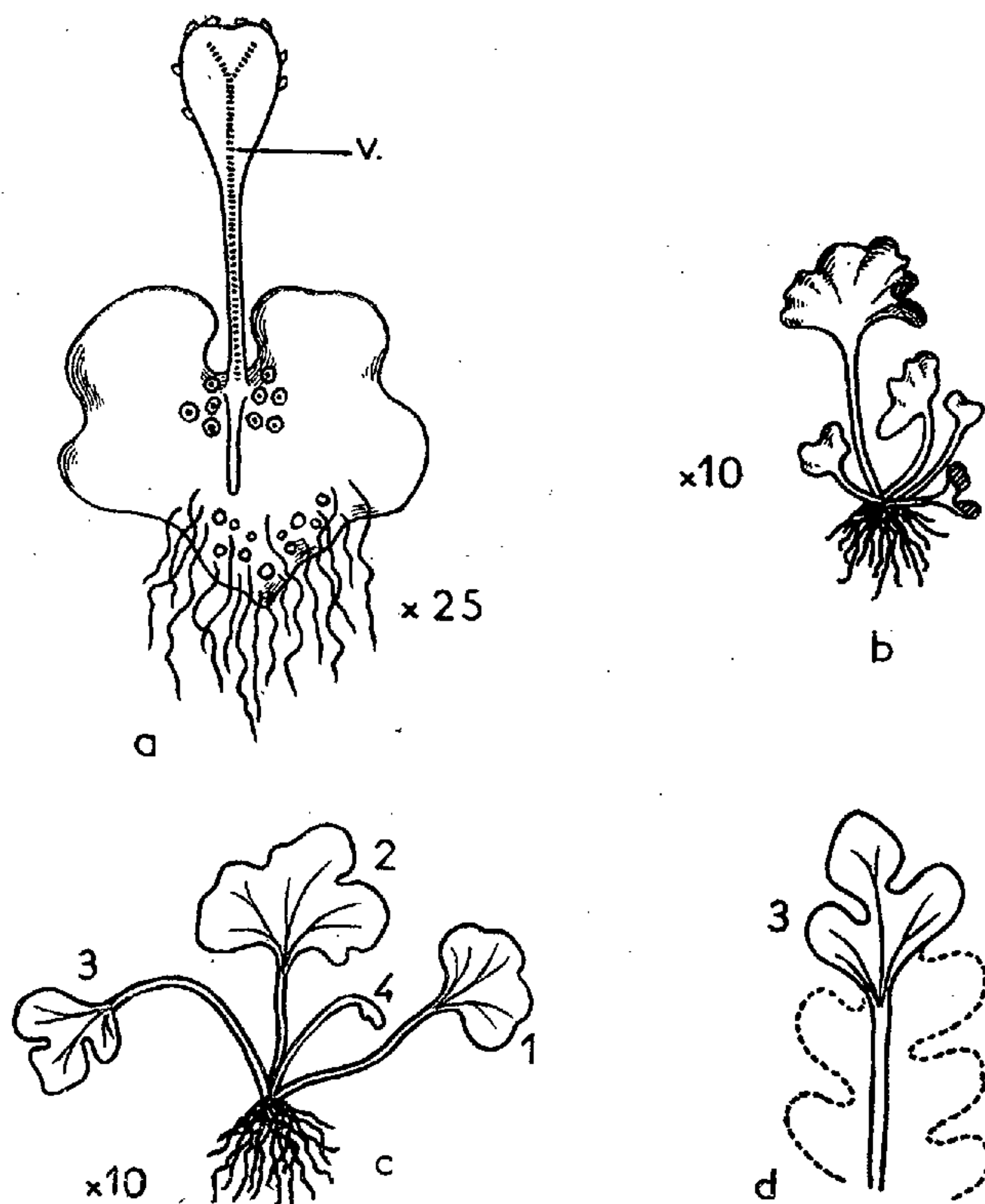
A la fronde 4 de la figure *c*, le déroulement est apparent et il en reste des traces évidentes sur la fronde 3. La fronde 1, antérieure aux trois autres, ne laisse deviner aucune trace de déroulement et la courbure de l'axe est en rapport avec l'arrêt précoce de l'étalement du limbe où une esquisse de la nervation fournit l'explication de l'encoche supérieure

---

([1]) *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 1634.

profonde. Nous insistons, pour ce limbe 1, sur la disposition des nervures grêles formant un début de vascularisation.

Sous la fronde 2 des échantillons de contrôle de Forcalqueiret et des Ceterachs de Sisteron, nous trouvons déjà le caractère propre à l'espèce



a, prothalle adulte de *Ceterach officinarum* Willd. de la station de Sisteron; *v*, vascularisation; *b*, jeune plantule d'*Asplenium Trichomanes* (L.) R. Br. de la même station; *c*, plantule de *Ceterach* à 4 frondes; *d*, schéma d'interprétation.

Ceterach officinarum Willd.; présence de rares écailles dispersées sur la face inférieure. Les nervures sont encore irrégulières, ainsi que les contours des limbes.

La fronde 3 retient notre attention : elle confirme la particularité signalée dans toutes les diagnoses du *Ceterach* et de quelques espèces affines dont le *Nothochlaena Marantæ* (L.) R. Br. Le schéma *d* est, pour nous, l'explication possible de la disposition asymétrique des pinnules d'une fronde adulte de *Ceterach*; le trait plein de *d* indique le contour de la fronde 3 (*fig. c*), qui a inspiré cette interprétation; le pointillé marque le contour de la fronde adulte qui naîtra plus tard.

Les fixations de ces différentes étapes sont en cours et donneront lieu à une démonstration anatomique.

BIOLOGIE VÉGÉTALE. — *La graine et le liquide séminal* d'Allanblackia parviflora *A. Chev.* Note de M. **Georges Mangenot**, présentée par M. Raoul Combes.

L'embryon *d'Allanblakia parviflora* A. Chev., tubercule sans cotylédons, croît aux dépens d'un liquide sécrété, par la paroi de la graine, à travers une couche d'albumen très réduite. Il se différencie histologiquement après avoir atteint sa dimension définitive. Le liquide séminal, dont on peut obtenir, aseptiquement, des volumes importants, est fortement acide, riche en sucres, sodium et potassium.

Les graines de la Guttifère *Allanblackia parviflora* grandissent, dans la pulpe mucilagineuse du fruit, sans que se développe l'embryon : à l'intérieur de ces graines, est sécrété, à travers un albumen réduit à une très mince nappe pariétale, un liquide limpide et incolore. Le tégument séminal est alors une mince membrane, dont la structure, très particulière (elle sera décrite ultérieurement) paraît liée à son activité sécrétoire. La croissance de la graine s'arrête lorsque celle-ci est devenue une vésicule de la dimension approximative d'une datte, à paroi épaisse de 2 mm environ.

C'est alors que commence le développement de l'embryon : jusqu'alors globule microscopique indifférencié, il grandit peu à peu aux dépens du liquide contenu dans l'outre séminale [1]. Il s'accroît d'abord, surtout perpendiculairement à l'axe de la graine et devient ainsi une petite lentille d'un blanc légèrement verdâtre. Il s'allonge ensuite, acquiert la forme d'une toupie, puis d'une amande et finit par occuper tout l'espace primitivement rempli par le liquide séminal. C'est alors un tubercule aphylle, de consistance molle, formé de cellules parenchymateuses à parois minces; entre les deux pôles caulinaire et radiculaire, s'étendent des cordons procambiaux. Ayant ainsi atteint sa dimension définitive, l'embryon durcit et verdit rapidement; les parois de ses cellules s'épaississent et leur intérieur est bientôt rempli de la graisse concrète qui forme la réserve caractéristique de ces graines. Les cordons procambiaux se différencient en faisceaux libéro-ligneux à structure d'emblée superposée. Aux deux pôles, les méristèmes caulinaire et radiculaire apparaissent comme de minuscules verrues. Au moment de la germination, ils développeront directement une tige feuillée et une racine.

La fécondité d'*Allanblackia parviflora*, espèce commune dans les forêts équatoriales d'Afrique occidentale, le nombre élevé de graines dans chaque

---

(1) D'après Kovoor (*Comptes rendus*, **237**, 1953, p. 272) « Les graines d'*Allanblackia floribunda* Oliv. possèdent un embryon volumineux dont, à l'état jeune, une partie est un liquide qui disparaît lorsque l'embryon arrive à maturité ». *A. parviflora* et *A. floribunda* sont deux espèces vicariantes, très voisines, la première d'Afrique occidentale, la seconde d'Afrique centrale. L'indication donnée par Kovoor est donc certainement inexacte.

fruit, la dimension de celles-ci et la possibilité de les ponctionner aseptiquement, sont autant de conditions qui permettent sans difficultés, d'obtenir et de conserver, en ampoules scellées, des volumes importants de liquide. Ce dernier est utilisé directement par l'embryon, l'albumen restant réduit à l'extrême, tandis que le lait de Coco s'épuise à mesure que se développe l'albumen, la croissance de l'embryon étant négligeable. Les conditions physiologiques réalisées dans les deux cas sont donc très différentes.

Voici quelques notions sur les propriétés du liquide séminal d'*Allanblackia*, prélevé au moment où commence le développement embryonnaire (d'après un dosage effectué au Laboratoire d'analyse de l'Institut d'Enseignement et de Recherches Tropicales de Bondy).

pH à l'état frais : 4,7 à 4,9; après stérilisation à l'autoclave : 4,56. Extrait sec : 3,28 g pour 100 cm^3 de liquide. Sucres (exprimés en glucose) : 2,66 % du liquide; 70,4 % de l'extrait sec. Éléments minéraux (dosages par spectrographie et teneurs exprimées en pour-cent du poids de l'extrait sec). Ca : 0,46 %; Na : 0,138 %; K : 0,628 %; Mg : 0,05 %.

CHIMIE VÉGÉTALE. — *Sur la recherche des itols et des hétérosides du Gui,* Viscum album *L.* (*Loranthacée*). Note de M. **Victor Plouvier**, présentée par M. Gabriel Bertrand.

En 1907, Tanret a extrait des fruits de Gui l'inositol inactif et l'inositol racémique. Il a signalé la présence de composés inositiques dans les feuilles car celles-ci lui ont donné une réaction de Scherer très intense en ne fournissant que fort peu d'inositol [1]. Le présent travail a pour but de rechercher ces composés dans les rameaux et feuilles du Gui et par extension d'examiner les relations qui peuvent exister entre la composition glucidique du Gui et celle des arbres sur lesquels il se développe.

Le matériel d'étude a été prélevé sur 21 espèces d'arbres provenant notamment des Établissements Vilmorin, du Bois de Vincennes et de l'École d'Horticulture du Breuil. Les méthodes d'extraction et d'identification, déjà décrites, restent les mêmes [2].

1° *Itols.* — Le pinitol a été extrait des tiges et feuilles de Gui de *Populus Eugenei, Pirus Malus, Cratægus Crus-Galli, Robinia Pseud'Acacia, Tilia vulgaris, Fraxinus excelsior,* des tiges de Gui de *Populus nigra, Juglans major, Carpinus Betulus, Quercus palustris, Cratægus oxyacantha, Prunus Padus, Acer campestre,* des feuilles de Gui de *Populus robusta koreana* (rendements variables, maximum pour feuilles de Gui de *Tilia* 0,28 % sec).

---

(1) G. Tanret, *Comptes rendus*, **145**, 1907, p. 1196.

(2) V. Plouvier, *Comptes rendus*, **224**, 1947, p. 1842; **227**, 1948, p. 85, 225 et 604.

Parmi ces arbres, seul le *Robinia* renferme du pinitol. On peut donc affirmer que cet itol appartient au Gui et ne lui a pas été donné par son hôte.

Le québrachitol a été extrait des tiges et feuilles de Gui d'*Acer Pseudo-Platanus*, des tiges de Gui d'*A. campestre*, *A. saccharinum*, *Fraxinus excelsior*. Or, les *Acer* sont riches en québrachitol et celui-ci passe sans doute dans le Gui. Par contre, l'absence de québrachitol dans le *F. excelsior* fait considérer cet itol comme constituant propre du Gui. Ainsi coexistent dans une même plante le pinitol et le québrachitol qui jusqu'à maintenant avaient été rencontrés dans des groupes botaniques différents. Ce fait exceptionnel est à rapprocher de la présence d'inositol racémique chez le Gui : ce dernier pourrait tirer son origine des dérivés des *d* et *l* inositols.

Le quercitol a été extrait des feuilles de Gui de *Quercus palustris* (rendement 0,70 % sec). Isolé également des rameaux de cet arbre, il appartient au *Quercus* et passe donc dans le Gui. De même, le mannitol des *Fraxinus* a été retrouvé dans les feuilles de Gui de *F. excelsior*, *F. americana*, *F. juglandifolia* (rendements parfois très faibles). Des recherches analogues effectuées pour le sorbitol n'ont pas permis jusqu'à maintenant de montrer son passage sur le Gui des *Cratægus*.

Tanret n'ayant pas précisé sur quel arbre il avait prélevé ses fruits à inositol, il importait de refaire son travail. J'ai isolé cet itol des fruits de Gui de *Populus nigra*, *Carpinus Betulus*, *Quercus palustris*, *Pirus Malus*, *Cratægus oxyacantha*, *Acer saccharinum*, *Tilia vulgaris*: il appartient donc en propre au Gui.

2° *Hétérosides.* — Pour savoir si les hétérosides de l'hôte se retrouvent dans le Gui, j'ai soumis à des traitements identiques les écorces de divers arbres et les tiges et feuilles de leur Gui. Les essais ont été effectués sur les hétérosides suivants : salicoside du *Salix alba*, phlorizoside du *Pirus Malus*, syringoside des *Fraxinus americana* et *juglandifolia* (extraction à l'état cristallisé), fraxoside du *F. excelsior* (recherche par fluorescence dans l'ultraviolet), amygdonitrileglucoside du *Chænomeles japonica* et du *Prunus Padus* (recherche par dosage d'acide cyanhydrique après hydrolyse par l'émulsine), hétérosides du *Populus nigra* (recherche des aglycones). Je n'ai retrouvé aucun de ces hétérosides dans le Gui. Sur des arbres riches en hétérosides (*Fraxinus*) ou pauvres (*Acer*), le Gui reste toujours pauvre en sucre réducteur initial, après invertine et après émulsine. Son chimisme glucidique ne semble pas influencé par celui de son hôte.

La possibilité de passage d'hétérosides a été nettement démontrée pour le syringoside du *F. excelsior* : les tiges de Gui (non les feuilles) ont fourni une petite quantité de syringoside; celui-ci a été obtenu, avec un rendement très faible, à partir des écorces de ce Frêne où il n'avait pas encore été signalé (essais effectués en 1952 et 1953 sur des boules de Gui différentes provenant du même arbre). Il est curieux de constater que le Gui prélevé

sur des *Fraxinus* beaucoup plus riches en syringoside en soit totalement dépourvu. Les suçoirs du parasite ne sont donc pas imperméables aux hétérosides, ce qui renforce l'hypothèse de leur utilisation immédiate dans ses tissus. N'y a-t-il pas là une analogie avec la greffe *Helianthus annuus-H. tuberosus* où l'inuline disparaît immédiatement dans les tissus du premier, avec présence temporaire possible au voisinage du bourrelet ? Les itols, aliments de moindre qualité, seraient résorbés plus difficilement par le Gui.

Les éléments nutritifs puisés par l'épibiote ne lui confèrent pas l'aptitude à synthétiser des substances à localisation restreinte de son hypobiote : robinoside du *Robinia*, rutoside du *Sophora*, anthocyanes de l'*Acer Pseudo-Platanus atropurpureum*, tanins des *Chænomeles* et *Cratægus*, essences des *Populus*, juglone du *Juglans*. Le Gui conserve donc son indépendance physiologique, ce qui est de règle chez les symbiotes.

En résumé, le Gui renferme plusieurs itols qui lui appartiennent en propre : pinitol, québrachitol, inositol. Il est très pauvre en hétérosides. En outre, on peut y rencontrer des substances provenant de son arbre nourricier : souvent des itols (quercitol, mannitol), rarement des hétérosides (syringoside).

CHIMIE VÉGÉTALE. — *Contribution à l'étude des substances insaponifiables des huiles de graines de Crucifères* (III). Note de M. **Émile André** et Mlle **Monique Maille**, présentée par M. Marcel Delépine.

Dans de précédentes Notes (1) nous avons signalé que le dosage des substances insaponifiables pratiqué sur diverses huiles végétales d'après la méthode préconisée par la « Commission Internationale pour l'Étude des Matières Grasses » donne des résultats incomplets. L'éther de pétrole utilisé comme liquide d'épuisement d'une solution hydroalcoolique de savons de potassium n'extrait qu'une partie des substances que l'on veut doser; l'éther ordinaire en extrait davantage mais ne les extrait cependant pas entièrement. En effet, si l'on précipite à l'état de savons de baryum les savons de potassium épuisés (?) en solution hydroalcoolique par agitation avec de l'éther, on constate qu'une partie des insaponifiables, variable suivant les cas (souvent importante), a échappé au dosage On peut la récupérer en lixiviant par l'acétone les savons barytiques lavés et séchés. Nous avons appelé ces substances : « insaponifiable résistant ».

Poursuivant nos recherches nous avons préparé au laboratoire, à partir de graines de deux variétés de colza : colza Matador d'origine suédoise et colza nain de Hambourg d'origine hollandaise : 1° de l'huile obtenue

(1) *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 665; 236, 1953, p. 1695 et 1819.

par pression a une température ne dépassant pas 50° et, 2° de l'huile d'extraction obtenue en lixiviant par l'essence légère de pétrole, le résidu de pression des dites graines. Sur chacune de ces sortes d'huile nous avons pratiqué le dosage des matières insaponifiables en appliquant la méthode internationale à l'éther ordinaire. Cette opération terminée, nous avons précipité les savons de potassium à l'état de savons de baryum que nous avons lixiviés par l'acétone après les avoir lavés et séchés.

Les résultats chiffrés de ces diverses opérations figurent dans le tableau suivant :

Quantités d'huile retirées de 100 g de graines.	Déterminations faites sur les huiles de graines de Colza : par pression.	par épuisement (essence) du résidu de pression.	Total.
Colza nain de Hambourg (g)	32,0	11,0	43
Colza Matador (g)	32,5	10,0	42,5

Dosage des matières insaponifiables.

Prises d'essai 5 g. Nombre de traitements à l'éther : 3, suivant la méthode de la Commission Internationale.

Insaponifiables pour 100 g.	Substances obtenues par épuisement à l'éther.	Substances extraites des savons de Ba précipités après épuisement à l'éther.	Total.
Colza nain de Hambourg.			
Huile de pression	1,17	0,79	1,96
	1,10	0,76	1,86
» d'extraction	1,91	0,73	2,64
	1,93	0,76	2,69
Colza Matador.			
» de pression	0,94	0,72	1,66
	0,90	0,73	1,63
» d'extraction	1,60	0,66	2,26
	1,55	0,72	2,27

Les huiles de pression sont limpides, d'une belle couleur jaune d'or, sans mauvais goût et ne possèdent qu'une faible odeur de chou. Au contraire les huiles d'extraction sont colorées en jaune brun, légèrement amères et d'odeur assez forte. On remarquera que ces dernières huiles sont nettement plus riches en insaponifiables que les huiles de pression.

Notre attention a été attirée par la constance des chiffres qui figurent dans la colonne des teneurs en insaponifiables ayant échappé à l'extraction par l'éther, substances qui n'ont ni la consistance ni l'aspect de celles que l'éther enlève à la solution savonneuse. Nous avons pensé qu'une erreur systématique, inhérente à la méthode suivie pouvait expliquer la quasi constance des chiffres obtenus. Pour vérifier cette hypothèse nous avons pratiqué des dosages en partant de prises d'essai plus importantes et nous avons augmenté le nombre des traitements par l'éther. Ces nouveaux dosages ont été faits de préférence sur les huiles d'extraction. La technique suivie sera décrite en détails dans un autre recueil. Chaque opération a porté sur une prise d'essai de 25 g et nous avons pratiqué *huit* traitements consécutifs par l'éther au lieu de *trois*.

Dosage des matières insaponifiables.

Prises d'essai 25 g. Nombre de traitements à l'éther 8.

Insaponifiables pour 100 g.	Substances obtenues par épuisement à l'éther.	Substances extraites des savons de Ba précipités après épuisement à l'éther.	Total.
Colza nain de Hambourg.			
Huile d'extraction	2,7	0,07	2,77
	2,7	0,14	2,84
Colza Matador.			
Huile d'extraction	2,0	0,20	2,20

Comme on peut en juger par la lecture des données numériques consignées ci-dessus, il est possible, en adoptant le mode opératoire décrit par nous, de surmonter dans une large mesure la résistance de ce que nous avons appelé l'insaponifiable résistant. En outre, la quantité pesée étant cinq fois plus grande, on atténue beaucoup l'erreur relative que l'on peut commettre.

Nous tenons à spécifier, en terminant, que nous n'entendons point généraliser la portée des résultats consignés dans la présente Note. Le nombre des substances trouvées dans les « insaponifiables » est considérable et celles-ci appartiennent à des groupes chimiques très différents. Ce serait, croyons-nous, faire preuve d'une ambition démesurée que de vouloir instituer une méthode d'analyse qui permettrait de doser en bloc, un ensemble d'espèces chimiques aussi nombreuses et aussi disparates.

PÉDOLOGIE. — *Sur la détermination du facteur de rétention pour l'eau des argiles du type kaolin.* Note de MM. **Jacques Habib** et **Louis Hugues**, présentée par M. Albert Demolon.

En s'appuyant sur la formule de Kozeny, complétée par l'un d'entre nous, et à la lumière d'une théorie macroscopique élémentaire, on donne une interprétation simple de résultats de mesures effectuées à l'œdo-perméabilimetre décrit précédemment.

Les mesures directes ou semi-directes portent sur la *charge* ou *pression motrice* H, l'épaisseur l de l'éprouvette cylindrique de kaolin, et la *vitesse de filtration* V du liquide, à partir desquelles on détermine la *perméabilité* : $K = V(l/H)$.

Si K était indépendant des variables fondamentales H et l, pour une même valeur de la *porosité géométrique* P, la formule qui régirait l'écoulement interstitiel serait la loi classique de Darcy. En fait, pour les argiles, des mesures précises effectuées à l'œdoperméabilimètre (¹) permettent de déceler des écarts systématiques des points expérimentaux V(H) par rapport à la loi de proportionnalité. Ces écarts dépendent de H et de P de telle sorte que la loi des pressions de Darcy est d'autant mieux vérifiée que les éprouvettes de Kaolin sont plus comprimées.

En vue d'interpréter les écarts signalés, nous avons utilisé la formule de Kozeny (²), complétée par l'un d'entre nous (³), soit : $K = kg[P - a(1 - P)]^3 d^2/\nu(1 - P)^2$ dans laquelle figure le *facteur de rétention a*, représentant le volume de liquide lié à 1 cm³ de la matière granuleuse (volume compact).

Mais la signification physique de a conduit à admettre qu'il dépend de la vitesse, de la nature du liquide (ρ, μ) et des dimensions transversales moyennes des canalicules intergranulaires, représentées à la fois par la porosité et une dimension caractéristique d de la granulométrie, laquelle ne serait autre que le diamètre, pour des particules sphériques égales.

Or, l'homogénéité dimensionnelle d'une formule $a = F(V, \rho, \mu, d, P)$ à cinq variables indépendantes, entraîne une relation de la forme $a = f(x, P)$ entre les trois invariants dimensionnels, a, P et le nombre de Reynolds

$$x = \rho V\left(\frac{d}{\mu}\right) = V\left(\frac{d}{\nu}\right).$$

En vue de déterminer une forme possible, unique, de cette relation, on a

(¹) J. Habib, *Comptes rendus*, **237**, 1953, p. 1547.

(²) L.-J. Tison, *Phénomènes de Filtration* Ceuterick, Louvain 1953.

(³) L. Hugues, *Annales du Génie Rural*, **70**, Paris 1949, p. 72 et 119.

admis pour les dérivées premières de la fonction a les expressions simples

$$\frac{\partial a}{\partial x} = -\alpha(\mathrm{P})\,a, \qquad \frac{\partial a}{\partial \mathrm{P}} = c(x)\,a. \tag{1}$$

L'analogie de l'écoulement de filtration avec l'écoulement tubo-laminaire, suggère en effet qu'une diminution dV de la vitesse moyenne, ou un accroissement dP de l'espace poreux unitaire, entraînent une diminution des forces tangentielles d'arrachement, s'exerçant sur les films d'eau absorbée, par diminution des gradients de vitesse périphériques.

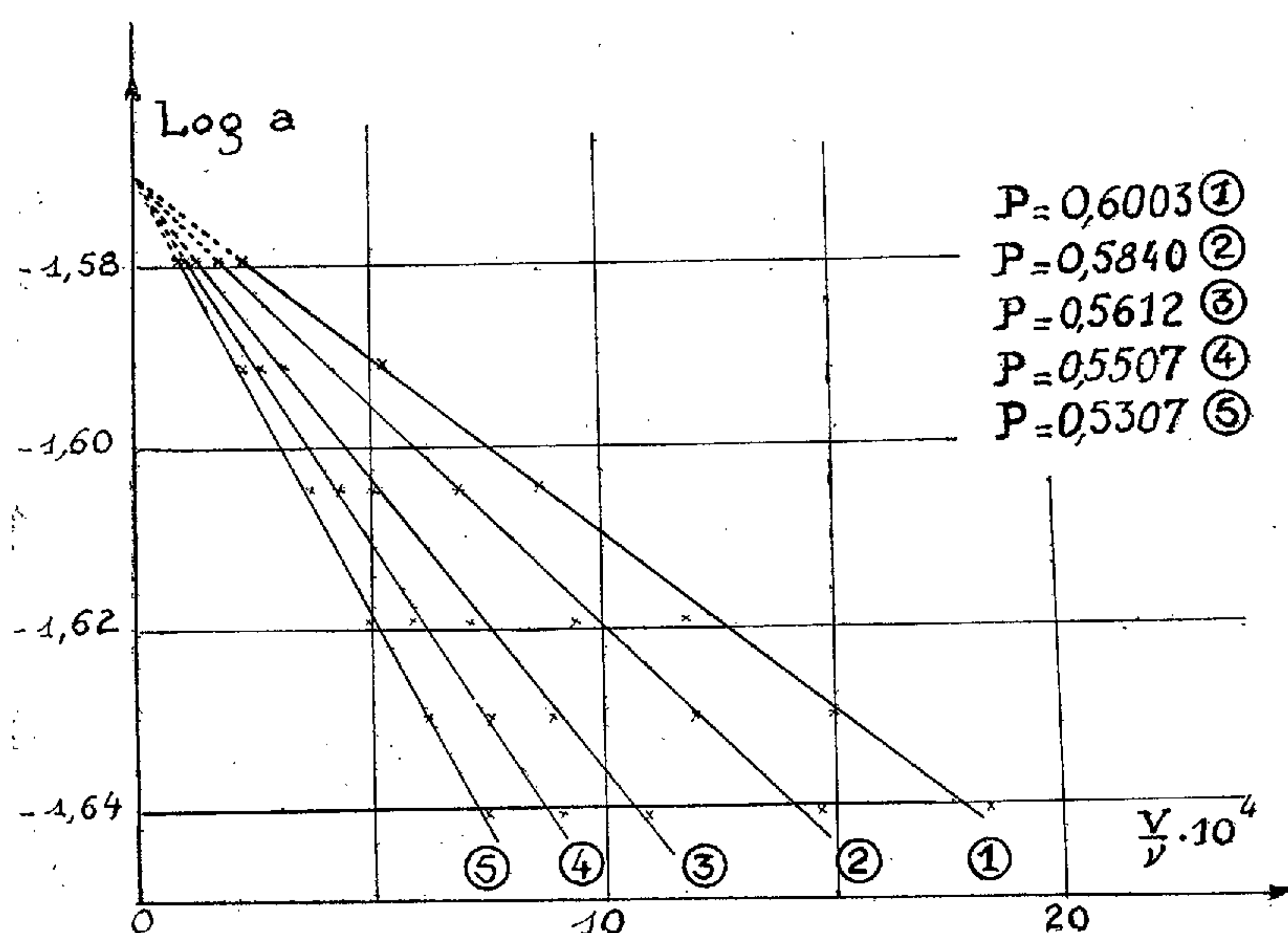
Pour fixer la forme de la fonction $a(x, \mathrm{P})$, on est ramené à l'intégration d'une équation aux différentielles totales. Un calcul classique donne

$$a = \beta(\mathrm{P}) \exp(-\alpha x) \tag{2}$$

avec

$$\beta = \mathrm{A} \exp(\tau, \mathrm{P}), \qquad \alpha = -m\mathrm{P} + n, \qquad c(x) = \tau + mx;$$

τ, m, n et A étant des constantes.



Nos expériences relatives au kaolin de Ploemeur (Morbihan), conduisent aux conclusions suivantes :

1° Confirmant la formule (2), les courbes d'isocompacité $\mathrm{Log}\, a - x/d$ sont des droites; de plus, elles concourent en un même point de l'axe des ordonnées ($\tau = 0$).

2° Les courbes $\mathrm{Log}\, a - \mathrm{P}$, (pour $x/d = \mathrm{V}/\nu = \text{const.}$) sont sensiblement des droites.

3° La formule (2), qui prend désormais la forme : $a = \mathrm{A} \exp(m\mathrm{P} - n)x$,

montre que la *capacité maximum de rétention* A est réalisée sous vitesse nulle. Elle est indépendante de la compacité.

4° Sous réserve de vérifications portant sur d et ν, la formule montre que A serait indépendant de la granulométrie, de la nature du liquide et de la température; ce serait dès lors une constante spécifique de la matière granuleuse.

5° Il existerait une limite supérieure n/m de la porosité, qui serait également une constante spécifique de la matière granuleuse.

6° Pour le Kaolin étudié et pour l'eau, $A = 0,208$; $n/m = 0,605$.

CHIMIE AGRICOLE. — *Mécanisme de l'action stimulante de l'humus sur la nutrition minérale des végétaux.* Note (*) de MM. **Raymond Chaminade** et **Robert Blanchet**, présentée par M. Albert Demolon.

Dans des Notes antérieures ([1]), ([2]), ([3]), ([4]), nous avons montré que l'humus colloïdal extrait d'un terreau avait une action stimulante sur la nutrition minérale des végétaux et nous avons émis l'hypothèse ([1]), ([4]) que cette action était liée à une modification de la perméabilité cellulaire permettant une absorption plus rapide des éléments minéraux par les racines du végétal. La présente Note apporte une confirmation expérimentale directe de cette hypothèse.

Technique. — Des cellules de l'épiderme inférieur de pétales de *Viola Cornuta* var. bleue sont examinées au microscope après plasmolyse dans des solutions minérales renfermant : 2,5 % de NO_3K, 2,5 % de NO_3NH_4, 0,6 % de SO_4Mg.

Deux séries de préparations sont examinées simultanément. Dans l'une d'elles, on ajoute une suspension d'humate calcique neutre extrait de terreau à la dose de 8 mg/l. L'observation du phénomène de plasmolyse est très facile grâce à la coloration intense des vacuoles par l'anthocyane La plasmolyse a lieu très rapidement (5 à 10 mn). La déplasmolyse est beaucoup plus lente. Les dimensions de la vacuole évaluées sur une dizaine de cellules sont mesurées en fonction du temps. En plasmolysant les cellules par une solution de saccharose de 300 à 500 g/l, le phénomène de déplasmolyse n'a pas lieu. On peut donc affirmer qu'il est provoqué par la pénétration des solutions minérales à travers la membrane cytoplasmique.

Les courbes ci-après donnent les résultats obtenus :

(*) Séance du 9 décembre 1953.

([1]) *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 1486

([2]) *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 878.

([3]) *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 119.

([4]) *Ann. Agr.*, 1953, p. 399.

Fig. 1 et 2. — *Surface de la plus grande section des vacuoles, en fonction du temps.*
×····· × avec humus, • ——— • sans humus.

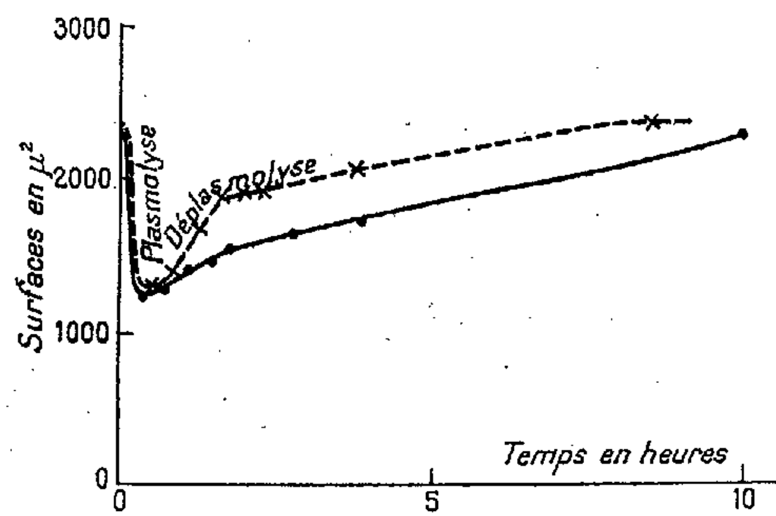


Fig. 1.

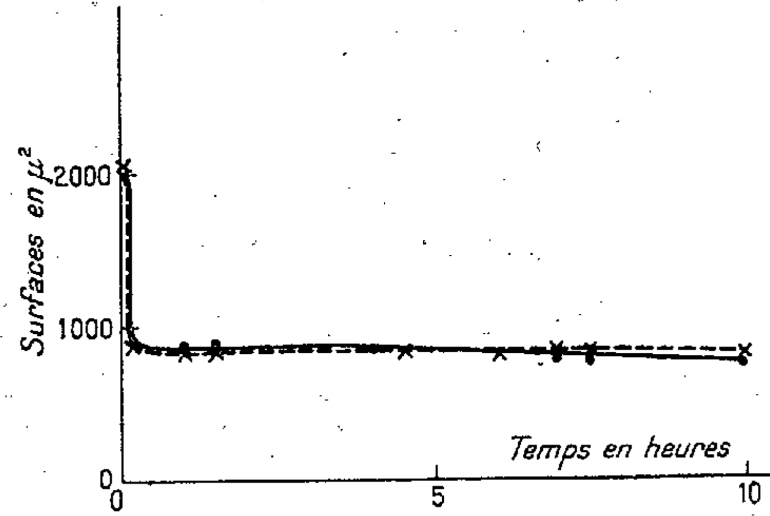


Fig. 2.

Fig. 1. — Plasmolyse par la solution minérale (déplasmolyse).
Fig. 2. — Plasmolyse par une solution de saccharose (pas de déplasmolyse).

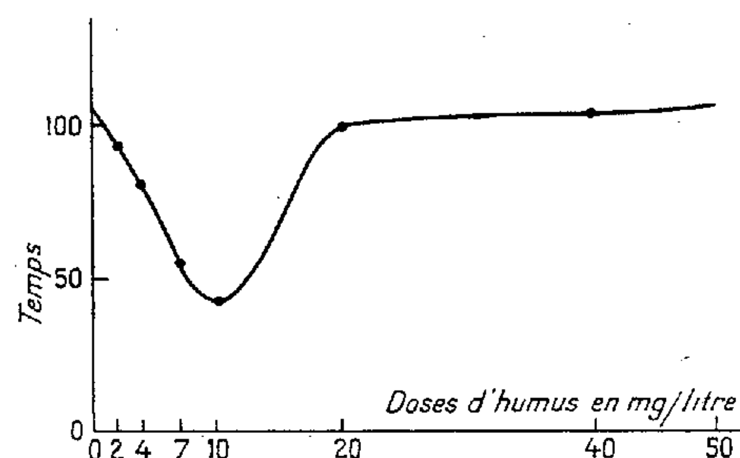


Fig. 3. — Durée de la déplasmolyse en fonction d'additions croissantes d'humus à la solution minérale.

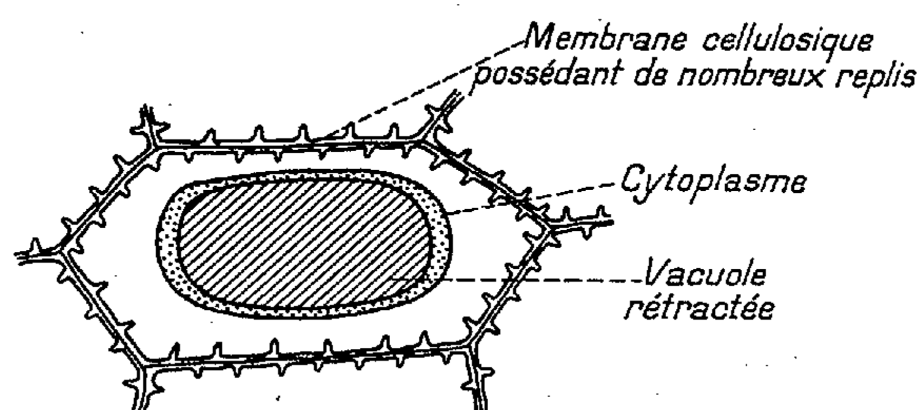


Fig. 4. — Cellule plasmolysée.

Fig. 5 et 6. — *Cellules en cours de déplasmolyse*, 4 h *après le début de la plasmolyse.*

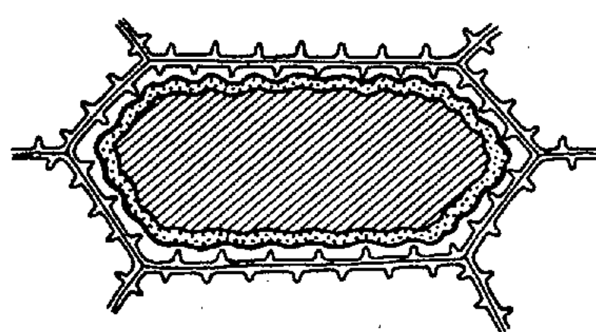


Fig. 5.

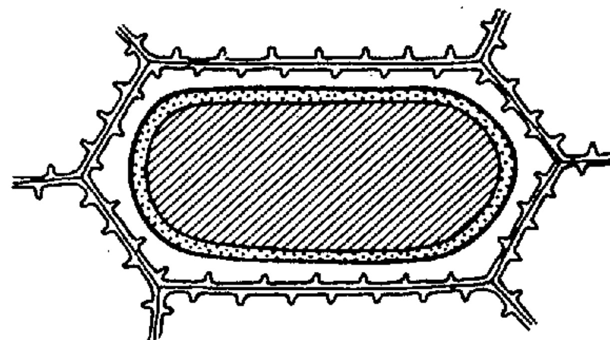


Fig. 6.

Fig. 5. — En présence d'humus. Le cytoplasme et la vacuole commencent à s'engager entre les replis de la membrane.
Fig. 6. — Sans humus. La vacuole reste beaucoup plus contractée.

La dose optimum d'humus est située entre 7 et 10 mg/l. Cette dose correspond à celle qui provoque la modification la plus importante dans la nutrition minérale des végétaux [1].

Conclusion. — L'humus provoque de façon très nette une augmentation de la vitesse de déplasmolyse. Dans les conditions expérimentales réalisées la déplasmolyse est complète en 8 à 9 h en présence d'humus, alors que dans les solutions minérales sans humus le temps de déplasmolyse dépasse 12 h. Les humus synthétiques obtenus à partir de saccharose et d'hydroquinone, employés dans les mêmes conditions, se sont montrés sans effet sur le phénomène de déplasmolyse. La substance active ne constitue vraisemblablement qu'une fraction très limitée de l'humate calcique. On peut supposer qu'il s'agit d'une substance de caractère hormonal ayant pris naissance par voie microbienne, au cours du phénomène d'humification.

Cette question fera l'objet de publications ultérieures.

CHIMIE AGRICOLE. — *Observations sur la répartition du bore chez le houblon.* Note de M. **Robert Marocke**, présentée par M. Albert Demolon.

Il n'existe dans la littérature que peu d'informations concernant l'absorption, la répartition et le rôle du bore chez le houblon. Quelques essais d'application de borate de sodium (6 g par pied) effectués en Belgique, il y a quelques années semblent se traduire par une augmentation de la richesse en lupuline, comparativement aux essais sans fumure boracique [1]. D'autres recherches effectuées en Nouvelle-Zélande [2], ont montré des différences nettes des teneurs en Bore en rapport avec la nature du sol et des cas de carence manifeste.

Au cours de l'année 1953, nous avons eu l'occasion d'étudier l'alimentation en bore du houblon et plus précisément la répartition de cet élément à divers stades physiologiques dans différents organes végétatifs. Les houblonnières choisies sont situées en Alsace où elles couvrent une surface assez importante (970 ha environ) sur un substratum assez varié tel que lœss-lehm, alluvions siliceuses, alluvions calcaires, etc.

Les prélèvements ont porté sur des feuilles en diverses positions sur le végétal (10e feuille du bas et 3e feuille du sommet), sur des cônes et des portions de tige correspondant à l'emplacement des organes foliaires cités plus haut; trois récoltes de matériel furent effectuées, chacune correspondant à un stade végétatif déterminé : au mois de mai deux à trois semaines après « ébroussage » (hauteur effective de la plante à ce moment 2

(1) P. Elsocht et F. Hoed, *Annales Agron.*, 1939, p. 607-625.

(2) H. O. Askew et R. J. Monk, *Nature*, 167, 1951, p. 1074.

à 3 m), au mois de juillet lors de l'apparition des fleurs, enfin en début de septembre à la maturité des cônes. Le tableau ci-après donne les teneurs trouvées à l'analyse (³) et exprimées en p. p. m. de B. dans la matière sèche.

Formation géologique et origine	Date du prélèvement	Feuilles. bas.	Feuilles. haut.	Tiges. bas.	Tiges. haut.	Cônes. bas.	Cônes. haut.
1. Alluvions modernes calcaires (La Wantzenau).....	22 mai	–	–	–	–	–	–
	7 juil.	54,2	14,5	–	–	–	–
	2 sept.	89,8	60,3	–	13,2	20,8	18,7
2. Alluvions anciennes siliceuses (Oberhoffen).........	22 mai	8,5	13,4	–	–	–	–
	7 juil.	13,0	–	–	–	–	–
	2 sept.	54,5	–	10,5	–	16,3	–
3. Lœss-lehm (Oberbetschdorf).....	22 mai	–	–	–	–	–	–
	7 juil.	33,1	11,3	–	–	–	–
	2 sept.	36,4	36,0	–	15,8	14,6	16,5
4. Lœss-lehm (Mittelhouse)..........	22 mai	–	–	–	–	–	–
	7 juil.	39,7	–	–	–	–	–
	2 sept.	69,3	56,1	11,2	14,5	26,1	21,4
5. Lœss-lehm (Pfettisheim)..........	22 mai	11,1	13,5	–	–	–	–
	7 juil.	33,7	13,0	–	–	–	–
	2 sept.	40,0	48,6	–	15,1	18,0	18,6

Des résultats obtenus il apparaît que le houblon est une plante pouvant contenir des taux assez élevés de bore, mais cependant variables selon la richesse et la nature du sol. En début de végétation, les feuilles du haut qui constituent les parties en pleine activité de croissance, présentent les teneurs les plus fortes (11 à 14 p. p. m. B.) par rapport aux feuilles du bas (8 à 11 p. p. m. B.); cet état de chose subit un changement au cours du développement, le système foliaire de la partie inférieure commençant à accumuler du bore sans doute inactif en grande partie (cas offrant une similitude avec celui du calcium), phénomène qui va en s'accentuant jusqu'à la maturité (36 à 84 p. p. m. B.). Cette accumulation s'observe également en fin de végétation pour les feuilles du sommet (36 à 60 p. p. m. B.), l'activité physiologique se concentrant, à cette époque, plus spécialement sur les cônes.

Les cônes révèlent entre eux des teneurs quasi analogues, quelle que soit leur position sur le végétal, de légères variations jouant tantôt dans un sens, tantôt dans l'autre (16 à 22 p.p.m.B. pour le haut, 14 à 26 p.p.m.B. pour le bas). En ce qui concerne les tiges, celles situées à l'extrémité présentent les taux les plus élevés (13 à 16 p. p. m. B.) par rapport à celles

(³) La méthode de dosage utilisée fut celle de K. C. Berger et E. Bruog, *Ind. and Engin Chem Analyt.* Ed. 11, 1939, p. 540-545, modifiée par G. Martin et M. Maës, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 34, n° 12, 1952, p. 1178-1182.

du bas (10 à 12 p. p. m. B.), ceci malgré une lignification poussée qui pourrait laisser supposer un dépôt de bore inactif dans les tissus en question.

Il est d'autre part intéressant de calculer l'exportation en bore par le houblon; si l'on table sur une moyenne de 4 000 plants à l'hectare et si l'on admet 1,88 kg de matière sèche (0,16 kg pour les cônes, 0,78 kg pour les feuilles et 0,94 kg pour les tiges) par plant, on trouve des valeurs de l'ordre de 180 à 300 g en oligo-élément pur par hectare ce qui correspond à des chiffres de 6,2 à 10,4 kg exprimés sous forme de borate de soude; ces quantités sont notablement inférieures à celles utilisées en pratique, soit 24 kg à l'hectare.

ANATOMIE MICROSCOPIQUE. — *Structure des lamelles cuticulaires chez les Crustacés.* Note de M. **Pierre Drach**, présentée par M. Louis Fage.

A la conception classique d'une superposition de réseaux fibreux indépendants les recherches en contraste de phase et en microscopie électronique permettent de substituer celle d'un réseau continu tridimensionnel où les plans successifs de fibres horizontales sont réunis par des systèmes de fibres obliques à trajet arqué.

Les couches superficielles épicuticulaires étant mises à part, la partie principale de la cuticule arthropodienne (*procuticule* de Glenn Richards) est formée d'une superposition de lamelles chitinoprotidiques, traversées par un système de canalicules perpendiculaires aux lamelles (« *pore canals* » des auteurs anglo-saxons). Ce dispositif structural est valable aussi bien pour les formations *préexuviales* que pour les formations *postexuviales*. Le premier caractère (lamellation) est toutefois plus général que le second, certaines surfaces cuticulaires étant dépourvues de canalicules verticaux.

Dans les cuticules d'Insectes les recherches récentes de microscopie électronique n'ont rien révélé d'autre que la structure lamellaire et le système des canalicules verticaux [G. Richards, 1951 (1)]. Chez les Crustacés décapodes dont les lamelles cuticulaires sont beaucoup plus épaisses (de 5 à 15 μ pour les lamelles géantes de la couche principale calcifiée), la microscopie optique a depuis longtemps permis de reconnaître des systèmes fibrillaires chitineux : Biedermann (1905), Hass (1916), W. J. Schmidt (1924). D'après ces auteurs la structure lamellaire résulte de la superposition de réseaux de fibres parallèles, dont la direction change d'un réseau à l'autre; les réseaux seraient superposés mais indépendants, empâtés dans une « substance fondamentale » commune. Cette conception adoptée comme classique par A. Frey-Wyssling (1953) (2) est très éloignée

(1) *The integument of Arthropods*, Un. of Minnesota press, 1951, p. 173-183.
(2) *Submicroscopic morphology of protoplasm*, Elsevier publish. Cy. 1953, p. 302-304.

de la structure réelle. Celle-ci, très sommairement esquissée d'après des examens en microscopie optique (Drach, 1939) [3] est maintenant connue avec précision par des observations en contraste de phase et en microscopie électronique (coupes et clichés très obligeamment effectués par W. Bernhard de l'Institut Gustave Roussy; microscope électronique Trub-Tauber : 50 kV; G = 5 000).

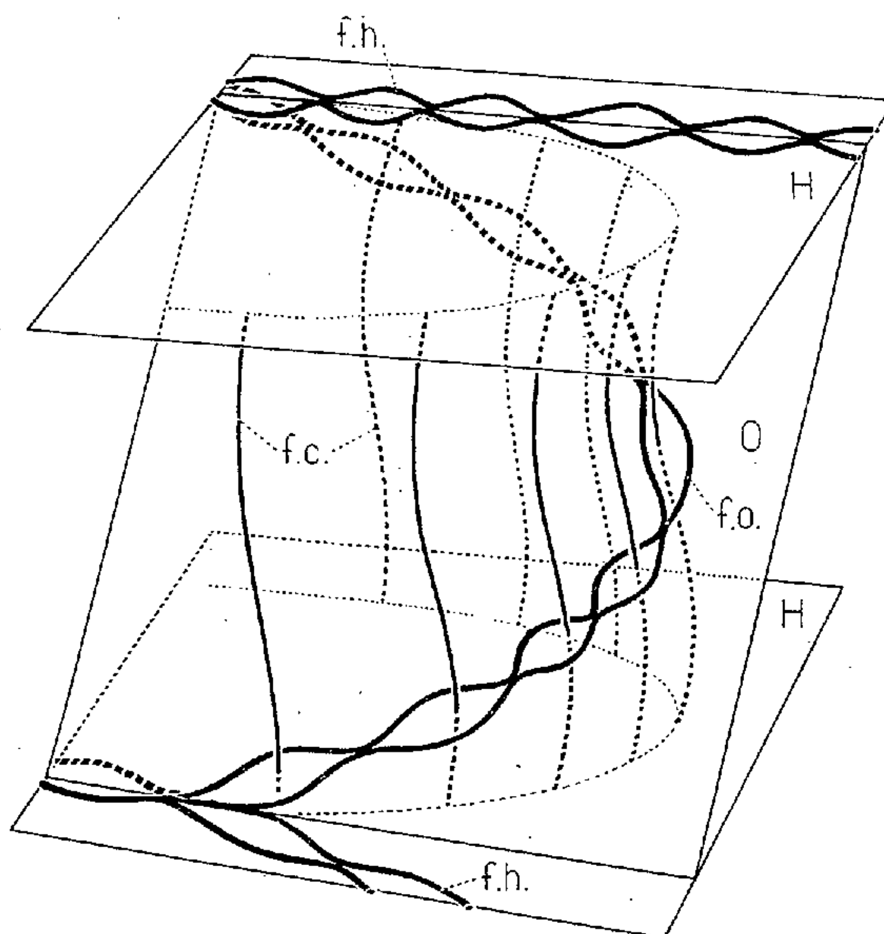


Schéma indiquant la disposition des fibres de chitine dans une lamelle cuticulaire de *Homarus vulgaris* (valable pour l'ensemble des surfaces cuticulaires calcifiées). Pour la clarté du dessin il n'a été représenté qu'un couple de fibres dans chaque plan. H, plans horizontaux limitant une lamelle; O, plan oblique (40°-60°) contenant les fibres de jonction; f. h., fibres horizontales communes à 2 lamelles adjacentes; f. o., fibres obliques de jonction traversant l'épaisseur d'une lamelle; f. c., fibres des canalicules verticaux (trajectoire hélicoïdale à axe vertical).

L'ensemble des fibres, à réaction chitosane positive, comporte deux systèmes. Le premier forme un réseau continu et tridimensionnel dont les mailles sont traversées par les fibres du second système (f. c.). Ce dernier est constitué de fibres parallèles, indépendantes, occupant la partie centrale des canalicules verticaux (ceux-ci ont en réalité une trajectoire hélicoïdale allongée à axe vertical). Dans chaque système les fibres sont formées de faisceaux de fibrilles, nettement séparées au microscope électronique.

Le réseau tridimensionnel présente à la limite des lamelles contiguës (plans H) un grillage de fibres ondulées et anastamosées (f. h.) : c'est le dispositif observé par les auteurs anciens, en particulier par Hass (1916) [4].

---

(3) *Ann. Inst. Oceanogr.*, **19**, fasc. 3, 1939, p. 281-282.

(4) *Arch. Anat. u. Physiol; Phys. Abt.*, 1916, p. 295-338.

Mais les fibres horizontales (f. h.) de deux grillages successifs, au lieu d'être indépendantes, sont réunies par des fibres à trajectoire courbe (f. o.) qui se raccordent tangentiellement aux premières (f. h.). Ces fibres arquées traversent donc l'épaisseur d'une lamelle et se situent dans des plans obliques (40 à 60°) par rapport à celle-ci (plan O).

Dans une région donnée la courbure des fibres arquées a la même orientation dans la série des lamelles superposées; il en résulte un aspect très caractéristique des coupes obliques situées dans le plan de ces fibres : celui d'une succession de figures de rebroussement à la limite des lamelles voisines. Cette disposition rend compte de l'alternance de zones claires et sombres, observée à faible et moyen grossissements sur coupes verticales (perpendiculaires aux lamelles) : les zones sombres correspondent à la limite de deux lamelles voisines, où se trouvent une plus grande densité de fibres (fibres horizontales f. h. et portions des fibres obliques f. o. s'y raccordant tangentiellement).

Ce schéma est valable pour toutes les couches calcifiées de la cuticule des Décapodes Reptantia, aussi bien pour les strates formées avant qu'après la mue (couche pigmentaire et couche principale). Par contre, il n'est pas établi pour les membranes articulaires ni pour la couche membraneuse qui double intérieurement les cuticules minéralisées. Il n'est pas encore possible d'avoir une idée de son degré de généralité chez les Arthropodes; il est toutefois certain qu'il se retrouve dans des groupes autres que les Crustacés (Diplopodes, larves de divers Insectes).

PHYSIOLOGIE. — *Variations du poids et des composés lipidiques du foie du Lapin au cours de la vie.* Note de M. **Josef Hrachovec**, présentée par M. André Mayer.

Nous montrons l'allure différente de l'évolution du poids relatif du foie, de la teneur en lipides et de la teneur en phosphore lipidique de cet organe au cours du développement du Lapin depuis le stade embryonnaire jusqu'à l'âge adulte.

On a observé des augmentations de la teneur du foie en lipides dans de nombreuses conditions, mais il faut remarquer qu'elles sont en fait relativement faibles dans les conditions physiologiques et ne deviennent considérables que dans des états toxiques ou pathologiques. Ayant constaté chez un jeune lapin de 39 jours pesant 1 kg une teneur en lipides hépatiques de 11,9 g pour 100 g frais et sachant que chez l'adulte cette teneur est voisine de 5 à 6 g % nous avons cru intéressant de regarder si chez des lapins encore plus jeunes on ne trouverait pas des teneurs en lipides hépatiques encore plus élevées, ce qui fournirait un exemple de « stéatose » du foie dans le cadre de la physiologie normale. Nous rapportons ici les

premières données de cette étude faite sur les foies de lapins (¹) depuis le 21ᵉ jour de gestation jusqu'à l'âge adulte.

Les lipides ont été extraits suivant la méthode de Kumagawa. Pour connaître leur nature nous avons dosé par molybdo-manganimétrie le phosphore lipidique et pondéralement les acides gras, l'insaponifiable, le phosphore lipidique et pondéralement les acides gras, l'insaponifiable, le cholestérol libre et le cholestérol total. Dans trois cas, à la naissance, le 21ᵉ et le 100ᵉ jour nous avons déterminé l'indice d'iode et l'indice de neutralisation des acides gras afin de savoir s'ils présentaient une variation significative au cours du développement. L'indice d'iode a des valeurs de 104, 95 et 110, ce qui correspond en moyenne à un peu plus d'une double liaison par molécule d'acides gras; ces valeurs s'obtiennent très souvent sur les lipides hépatiques et montrent qu'il n'y a aucune différence fondamentale dans le degré de désaturation moyen des acides gras. L'indice de neutralisation permet de calculer le poids moléculaire moyen des acides gras : il est de 268 à la naissance, 272 le 21ᵉ jour et 282 le 100ᵉ jour; Il n'y a pas de changement appréciable et cela confirme qu'il permet d'exprimer nos résultats analytiques en millimolécules pour estimer la répartition des acides gras entre les phospholipides (²), les esters de cholestérol et les glycérides.

Age du Lapin	Gestation. 21ᵉ j.	Gestation. 24ᵉ j.	Naissance.	8ᵉ j.	21ᵉ j.	39ᵉ j.	100ᵉ j.	620ᵉ j.
Poids (g)	5,40	15,2	57,5	77,2	355	990	1 950	3 980
Poids du foie (g)	0,47	1,46	3,50	3,66	13,2	32,5	55,9	84,4
$\frac{\text{Foie}}{\text{Corps}}$ (%)	8,70	9,60	6,10	4,74	3,72	3,28	2,87	2,12
Graisses totales en g pour 100 g de foie frais	6,65	8,24	12,7	17,7	13,2	11,9	5,80	6,77
Acides gras en g pour 100 g frais	4,94	6,15	10,4	14,9	12,1	8,9	2,97	3,59
Phosphore lipidique en mg pour 100 g frais	61	65	74	96	107	129	158	153
Cholestérol estérifié en mg pour 100 g frais	25	34	49	95	324	231	46	23
Cholestérol libre en mg pour 100 g frais	198	215	254	235	253	282	275	251
Insaponifiable X en mg pour 100 g frais	139	181	204	235	239	196	89	71
$\frac{\text{Acide gras glycérides} \times 100}{\text{Acides gras totaux}}$	81	84	89	90	85	76	17	34

(¹) Toutes nos expériences ont été faites sur des lapins de race Zoo élevés depuis plusieurs années dans notre laboratoire,

(²) Nous avons compté 1,7 mol d'acides gras pour 1 mol de phosphore lipidique.

On voit dans notre tableau que le pourcentage du foie dans le poids du corps chez les très jeunes lapins et surtout chez les embryons est beaucoup plus élevé que chez les lapins adultes. Il semble bien que la valeur maximale de ce pourcentage (9,5 à 10) soit atteinte au cours de la vie embryonnaire, probablement vers le 24ᵉ jour de la gestation. Ce pourcentage a déjà nettement diminué au moment de la naissance et sa chute continue jusqu'à l'âge adulte où, dans les conditions physiologiques normales, il oscille autour de 2,2 à 2,5 %. Cette évolution pourrait bien être due à l'accroissement plus rapide de la musculature que du foie à partir des derniers stades de la vie embryonnaire. A cette évolution générale s'ajoutent naturellement des variations secondaires dues principalement à l'état alimentaire.

La teneur en lipides du foie augmente au cours de la vie embryonnaire, continue à s'élever encore après la naissance ([3]), passe par un maximum de l'ordre de 18 % à l'âge de une à deux semaines, se maintient encore très élevée pendant la période d'allaitement ([4]) et diminue ensuite jusqu'à la valeur moyenne de 5 à 7 % à l'âge adulte. Ces très fortes teneurs en lipides sont dues à des glycérides, comme le montre la dernière ligne de notre tableau exprimant la proportion des acides gras contenus dans les glycérides. L'évolution de la teneur en glycérides du foie correspond sensiblement à l'évolution de la vitesse d'accroissement de l'organisme et on pourrait peut-être la mettre en rapport avec la variation des beoins en métabolites de l'organisme en croissance.

Nous avons été très frappé des faibles valeurs du phosphore lipidique du foie chez les embryons et dans les premiers stades de la vie. Ce constituant augmente constamment : partant de 61 mg pour 100 g chez l'embryon de 21 jours il atteint environ 155 mg pour 100 g chez l'adulte. Les esters de cholestérol varient beaucoup (23 à 324 mg pour 100 g) mais contribuent peu aux variations des lipides du foie. Le cholestérol libre du foie (200 à 280 mg pour 100 g) ne présente aucune particularité au cours du développement, et il en est de même de l'insaponifiable X qui ne dépasse jamais 250 mg pour 100 g de foie frais.

En résumé, nous constatons que c'est au cours de la vie embryonnaire que le poids relatif du foie est le plus élevé; cet organe est déjà alors très riche en lipides (presque exclusivement des glycérides) et pourtant la teneur maximale ne sera atteinte qu'une à deux semaines après la naissance. Au contraire le phosphore lipidique est très bas pendant la vie embryonnaire,

---

([3]) Cette augmentation relative n'est pas due à la diminution de la teneur en eau du foie, puisque les lipides rapportés à l'azote protéïque augmentent de la même façon.

([4]) Ce résultat est en complet accord avec les observations rapportées déjà par James Lochhead, p. 460 in *The Physiology of reproduction*, F. H. Marshall, Longmans, Green, London, 1922.

il augmente lentement pour n'atteindre sa valeur maximale que peu de temps avant l'âge adulte.

PHYSIOLOGIE. — *Sur les variations de différentes formes de glucides hépatiques chez le Lapin.* Note de M. **René Agid**, présentée par M. André Mayer.

Au cours de l'étude des tissus du Lapin soumis à diverses actions physiologiques (jeûne, saignées, administration de cholestérol, d'insuline, et combinaisons de ces actions), nous avons été amené à étudier les variations des glucides d'une cinquantaine de foies de lapins adultes. En général le sucre le plus abondant est le glycogène, dont le taux varie d'ailleurs dans de très larges limites. La valeur moyenne est de 3 à 4 g % frais, mais chez le Lapin soumis à des jeûnes allant de 1 à 10 jours, le glycogène tombe rapidement à des valeurs presque nulles. Au contraire, l'insuline à doses faibles ou modérées (1 à 3 unités/kg), détermine constamment au bout de quelques heures une très forte augmentation du glycogène hépatique dont la concentration peut alors atteindre 13 %. On sait que l'effet de l'insuline sur le glycogène du foie des animaux normaux reste très controversé, un grand nombre d'auteurs ayant observé une diminution de son taux, tandis que d'autres trouvent une augmentation : Frank et Nothmann (1); Goldblatt (2); Loubatières (3).

Cet effet de l'insuline s'accompagne d'une augmentation très notable de la masse du foie qui peut doubler. Dans le cas d'une injection unique d'insuline, cette augmentation est due à peu de chose près à l'accumulation de glycogène qui, d'après nos résultats, se fixe dans le foie avec environ 70 % d'eau. Si les injections d'insuline sont répétées, à l'accumulation de glycogène s'ajoute celle, très importante des protéines et même, dans une moindre mesure, des lipides. Quoiqu'il en soit, cette remarquable augmentation de la masse du foie a pour effet d'atténuer le changement des concentrations du glycogène hépatique. Dans certains cas le foie d'un lapin de 3 kg pouvait accumuler après une administration d'insuline près de 20 g de glycogène.

Si le lapin est au jeûne depuis 24 h, l'effet de l'insuline est bien moindre, mais persiste même si l'animal fait des convulsions.

A côté du glycogène, le foie contient du glucose libre qui a été relativement peu étudié, la tendance étant de croire que sa concentration est

(1) E. Frank, M. Nothmann et E. Hartmann, *Arch. f. exptl. Path. u. Pharmak*, 127, 1928, p. 35.

(2) *Bioch. J.*, 23, 1929, p. 244 et 24, 1930, p. 779.

(3) *Thèse*, Montpellier, 1938.

celle du glucose sanguin. Mais il n'en est rien. Dès 1871, Dalton avait signalé des valeurs comprises entre 80 et 450 mg pour 100 g frais; Power et Clawson [4] trouvent chez le Lapin 100 à 125 mg%; Goldblatt [2] trouve 380 à 870 mg% chez le Lapin également, et Dann et Chambers [5], chez le Chien jeûneur 250 mg%. Nous avons pour notre part extrait le glucose par l'alcool à 50 % sur des foies prélevés rapidement et broyés dans un Waring-Blender glacé, et nous avons déterminé après défécation sa valeur par la méthode de Schaffer-Somogyi. Nous trouvons des valeurs très élevées, pouvant dépasser 1,5 %, mais oscillant en général autour de 1 %. Ce glucose hépatique ne nous a pas paru présenter de variations systématiques au cours des divers états que nous avons étudiés. C'est ainsi, par exemple, que dans un cas où la glycémie, chez un Lapin jeûneur soumis à l'insuline était à 45 mg %, la valeur du glucose libre du foie était très élevée, à 1,4 %, cependant que le glycogène gardait une valeur de 2,2 %, plus forte que chez aucun jeûneur que nous ayons observé. Au cours du jeûne, ce glucose hépatique persiste inchangé. Rapproché du maintien de la glycémie, c'est un nouvel exemple de la néoformation constante au cours du jeûne de glucides à partir, soit des protéines, soit plus probablement des lipides. Notons également que la concentration de ce glucose est à peu près dix fois celle du sang, et aussi que le stock total de glucose libre du foie représente sensiblement cinq à six fois celui de la totalité du sang de l'animal. La variabilité et la très forte concentration de ce glucose parlent contre l'idée d'un équilibre de diffusion simple entre le foie et le sang.

Enfin nous avons mis en évidence une autre forme de réducteur dans le foie. En effet, ayant déterminé le réducteur total après hydrolyse du tissu hépatique et défécation, nous avons toujours trouvé des valeurs supérieures à la somme glycogène + glucose libre. Dans ces conditions il convenait de rechercher le réducteur manquant dans la fraction contenant les lipides totaux. Nous sommes donc parti des lipides totaux du foie (repris par le benzène anhydre) et les avons soumis à une hydrolyse prolongée par l'acide sulfurique normal. Après défécation nous avons mis en évidence un réducteur assez abondant, puisque son taux oscille entre 100 et 300 mg pour 100 g de foie frais. S'agit-il d'un sucre qui accompagnerait seulement les lipides du foie ou au contraire qui appartiendrait à la fraction lipidique précipitable par l'acétone, puisqu'on le trouve aussi dans cette fraction isolée ? Nous nous appliquons actuellement à déterminer la nature de ce sucre réducteur.

En résumé, les glucides du foie du Lapin sont constitués par une fraction

---

(4) *J. Biol. Chem.*, 78, 1928, p. 51.
(5) *J. Biol. Chem.*, 95, 1932, p. 413.

très variable et souvent prépondérante de glycogène, par une fraction assez fixe de glucose libre, et également par une fraction d'un sucre qui semble combiné aux constituants lipidiques du tissu.

PHYSIOLOGIE COMPARÉE. — *Étude de quelques diagrammes électrophorétiques de plasmas de Poissons.* Note de M[me] **Andrée Drilhon**, présentée par M. Paul Portier.

La microélectrophorèse sur papier ne nécessitant que des quantités infimes de plasma permet l'obtention de diagrammes montrant les modifications possibles de structure des protéines sériques chez les poissons au cours du développement, de la maturation génitale ou de l'adaptation a des milieux variés. Ainsi avons-nous établi la très grande importance des différentes fractions de leurs globulines (γ et β)

Plusieurs auteurs (1) et (2) avaient, avec la technique de Tiselius, établi la courbe électrophorétique d'un certain nombre de sangs de poissons. Les résultats acquis ne concordent pas entre eux : les auteurs n'ayant pas opéré avec un même tampon, au même pH, et n'ayant pas précisé un certain nombre de données concernant les animaux, sont parvenus à des résultats en contradiction avec les rapports classiques établis chimiquement.

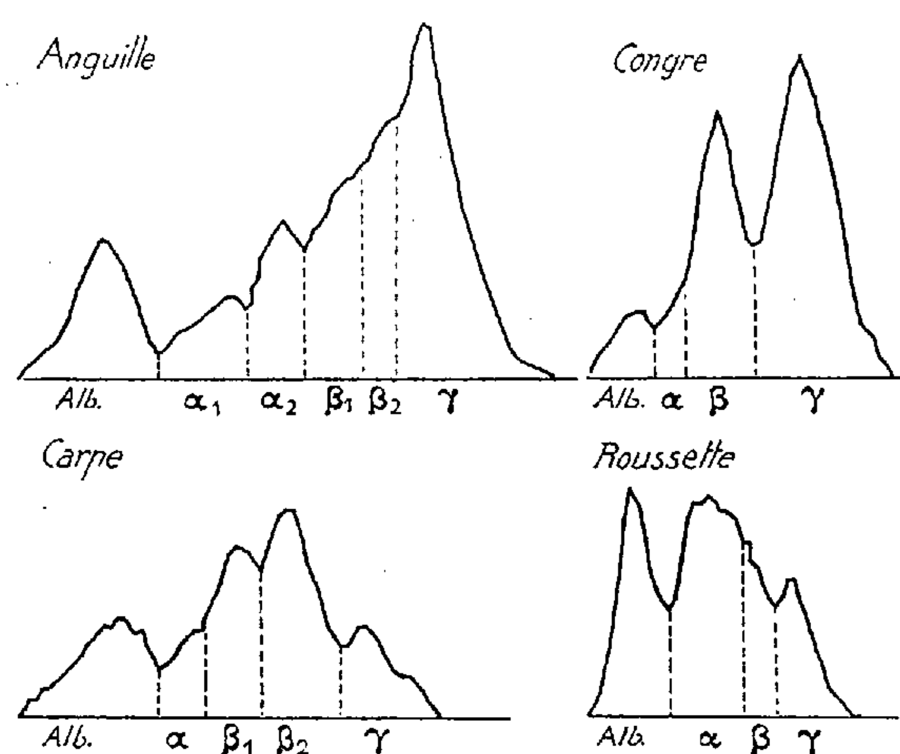
Nous avons utilisé la technique de Grassmann et Hannig (3) en employant le véronal sodique à pH 8,6 avec un courant de 25 mA sous 110 V. Ces expériences étaient faites dans une pièce isotherme et duraient 18 h. Les différentes fractions de protéines colorées au noir d'amide (Amidoschwarz) sont évaluées par leur densité optique au photomètre. La courbe électrophorétique établie millimètre par millimètre peut être décomposée selon la technique de Wiedemann par projection des courbes de Gauss. L'évaluation des surfaces au planimètre donne une répartition quantitative des différentes fractions protéiques assez satisfaisante (compte tenu de l'index de coloration on peut avoir une précision de 5 à 10 %).

L'établissement et l'interprétation des diagrammes de sérum ou de plasma d'animaux inférieurs dans l'ordre phylogénétique est chose malaisée : le fait a déjà été constaté par de précédents auteurs. Chez les poissons ces diagrammes se caractérisent d'une part par leur faible mobilité dans le champ électrique, d'autre part par l'énorme quantité de globulines (γ et β) qui se séparent mal en sous-fractions. Ces inconvénients sont dus aux lipoprotides ou cénapses de Machebœuf, très abondants chez ces animaux et particulièrement chez l'Anguille. Il faut alors procéder sur le plasma, après une dialyse contre le tampon véronal à 4°, à des délipidations.

(1) H. Deutsch et H. B. Gooloe, *J. Biol. Chem.*, 161, 1945, p. 1 à 20.
(2) H. Deutsch et W. H. Mc Shan, *J. Biol. Chem*, 180, 1949, p. 219.
(3) W. Grassmann et K. Hanning, *Deutsche Med. Woch.*, 11, 1951, p. 333.

Les méthodes classiques utilisées chez les mammifères ne conviennent pas aux poissons : on obtient alors un bouleversement du protéinogramme. C'est d'ailleurs une question qui mérite d'être approfondie. Afin que les tracés soient comparables entre eux et demeurent l'expression de l'état exact des protéines sériques à l'état physiologique, nous ne donnons ici que des diagrammes obtenus sans aucune préparation chimique.

La concentration en protéines totales de la prise d'essai a été calculée de manière à correspondre à un taux voisin de la concentration humaine (60 g °/₀₀ à 80 g °/₀₀); 1/100ᵉ de centimètre cube suffit pour les Téléostéens apodes; il faut 0,03 cm^3 pour un Sélacien. La protéinémie des poissons est dans l'ensemble beaucoup plus faible que celle des mammifères. Nous employons ici pour définir les fractions séparées la terminologie classique attribuée aux protéines des mammifères. Mais la différence de mobilité d'une part, la complexité et le plus grand nombre de fractions obtenues dans certains cas obligeront peut-être à modifier dans une étude ultérieure, ces appellations.



De ces graphiques se dégagent un certain nombre de remarques :

Chez l'Anguille femelle argentée (dite d'avalaison) avec un rapport gonosomatique de 2 à 2,50 nous avons toujours obtenu une répartition caractéristique : la bande colorée donne l'impression d'une image de plasma humain inversé; ce sont en effet les γ-globulines qui occupent la bande la plus importante et les albumines la plus faible. La mobilité des protéines dans le champ électrique est sensiblement la même que celle du témoin humain.

Quantitativement les diverses fractions chez l'Anguille se répartissent comme suit :

	Anguille (%).	Homme (%).		Anguille (%).	Homme (%).
γ globulines........	56	14	$\alpha_1 \alpha_2$ non séparés.	9,6	5,5-7,5
β globulines........	18,9	12,5	Albumine.......	20,5	61,5

Le Congre, Téléostéen apode marin, a une mobilité plus faible que l'Anguille; les fractions α et β ne se séparent pas, la fraction γ-globuline et albumine ont sensiblement la même valeur que chez l'Anguille. Pour la Roussette (Sélacien) la courbe électrophorétique est parfaitement en accord avec le rapport sérine-globuline établi antérieurement, le seul supérieur à 1 (1,25 dans le cas présent). La bande des albumines est nettement supérieure à celle des globulines. Le plasma de Roussette présente une mobilité extrêmement faible : on atteint au maximum 6 cm de déplacement en augmentant le passage du courant à 22 h; les bandes demeurent serrées les unes contre les autres.

Les diagrammes de Truite et de Carpe sont beaucoup plus aisément lisibles; d'une bonne mobilité les fractions sont convenablement séparées. Les Carpes femelles voisines de la maturité génitale nous ont donné les résultats suivants :

Globulines....	25 %	13 %	Albumine.....	16 %	46 %

Il convient de remarquer qu'il peut y avoir des différences sensibles chez la Carpe selon le sexe, le jeûne et l'époque de l'année.

Conclusions. — L'examen de ces quelques figures électrophorétiques de plasmas de poisson montre d'une manière absolue leur faible teneur en albumine et l'importance très grande de différentes fractions de globulines. La globuline γ avec toujours une mobilité plus grande que les γ globulines humaines est spécialement abondante chez l'Anguille; les globulines α et β se répartissent très différemment selon les espèces.

CYTOLOGIE. — *Formules chromosomiques nouvelles chez les* Lycænidæ (*Lépid. Rhopal.*). Note de M. **Hubert de Lesse**, présentée par M. Louis Fage.

J'ai défini précédemment [1] les formules des *Lysandra hispana* H. S. (*s. str.*) [2] du Var et de l'Ardèche ($n = 84 - 85$) et des *L. coridon* Poda de l'Ariège et de la Lozère ($n = 88$), espèces aux *genitalia* semblables et

---

(1) *Comptes rendus*, **235**, 1953, p. 1692.

(2) On remarquera que, dans ma première Note (*loc. cit.*), j'ai employé le nom de *Lysandra albicans* H. S. pour désigner cette forme. En effet, la séparation spécifique entre *L. albicans* H. S. et *L. hispana* H. S. — qui sera précisément démontrée dans la présente Note — n'étant pas encore établie. Or, le nom d'*albicans* H. S. a priorité sur celui d'*hispana* H. S.

d'aspect extérieur très voisin. Il devenait alors intéressant de rechercher la formule des *L. albicans* H. S. d'Espagne souvent rattachés à *L. hispana*, bien que ce dernier soit bivoltine et *albicans* monovoltine. La découverte de la formule $n = 88$ chez les *coridon* de France (alors que Z. Lorkovic [3]) a indiqué $n = 90$ pour ceux de Yougoslavie) m'a incité, d'autre part, a en chercher la confirmation dans d'autres localités françaises. Je donne enfin ci-dessous les formules de *Lysandra escheri* Hb., *Plebeius glandon* de Pr. (= *orbitulus* auct.) et *Maculinea nausithous* Berg. (= *arcas* Rott.), qui n'étaient pas connues.

Espèces (♂).	Localité.	Spermatocyte I.	Spermatocyte II.	Nombre d'individus.	
Lysandra albicans H. S...	Orihuela (Teruel) 1600 m environ	$n = 82$	–	1	28
» » » ...	Noguera (Teruel) 1400 m environ	»	–	4	
» » » ...	Cuenca, vallée du Jucar, 800 m environ	»	–	6	
» » » ..	Ciudad Encantados (Cuenca) 1400 m environ	»	–	7	
» » » ...	Dehesas-Viejas, Sierra de Lucena (Grenade)	»	$n = 82$	10	
Lysandra coridon Poda..	Val d'Isère (Savoie) 1800 m	$n = 88$	–	5	12
» » » ..	Saint-Germain (Seine et Oise)	»	–	7	
Lysandra escheri Hb.....	Noguera (Teruel) 1400 m environ	$n = 23$	–	3	
Plebeius glandon de Pr..	Val d'Isère (Savoie) 2100 m environ	$n = 24$	–	2	
Maculinea nausithous Brg.	Nantua (Ain)	»	–	2	

Observations. — 1° La formule $n = 82$ des *L. albicans* d'Espagne paraît très constante, puisqu'elle a été définie sur 28 individus provenant de cinq localités d'altitude et de climat variés, celle de Grenade, très chaude, située à plus de 300 km de la plus proche (Cuenca). Cette formule semble donc bien avoir la valeur d'un caractère spécifique. Elle permet ainsi de séparer *albicans* d'*hispana*, dont j'ai défini la formule ($n = 84 - 85$) sur un total de 16 individus de localités également éloignées (Var et Ardèche). Ajoutons que d'autres formes de *Lysandra* du même groupe, dont la valeur et la position systématique sont encore mal définies, se trouvent avec *albicans*, au moins dans les Montes Universales (Teruel et

(3) *Chromosoma*, II, 2, 1941, p. 155-191.

Cuenca). Chez l'une de ces formes, très voisine extérieurement des *hispana* français par la teinte bleue du dessus des ailes, j'ai trouvé, pour trois individus, un nombre de $n = 84 — 85$ environ (Spermatocyte I). De même, j'ai pu compter chez un individu de la forme nommée *cœlestissima* Vty $n = 84 — 85$ environ (Spermatocyte II). Si ces indications fragmentaires et encore imprécises ne permettent pas d'attribuer une position et une valeur définitive à ces deux dernières formes, elles viennent pourtant à l'appui de la séparation de *L. albicans*, puisque leur formule en diffère.

2° Le nombre $n = 88$ trouvé chez les *L. coridon* de Savoie et de Seine et-Oise est intéressant à deux points de vue. D'une part, il correspond à la formule déjà définie dans l'Ariège et le Lozère (*loc. cit.*), confirmant ainsi le nombre, peut-être particulier, du *coridon* en France. D'autre part, il montre que les *coridon* d'altitude privés sans doute de leur plante nourricière habituelle (*Hippocrepis comosa* L.) ne s'en trouvent pas modifiés pour autant du point de vue cytologique. La même remarque s'applique du reste à *hispana*, dont la plante nourricière est habituellement *Hippocrepis glauca* Ten., en France, alors qu'elle est remplacée par *Dorycnopsis gerardi* Boiss. dans le Var ([4]).

EMBRYOLOGIE. — *Étude comparative des aspects histologiques de la régression des canaux de Müller et de la destruction des ébauches mammaires, chez les fœtus mâles de Souris.* Note de M. **Albert Raynaud**, transmise par M. Jacques Tréfouël.

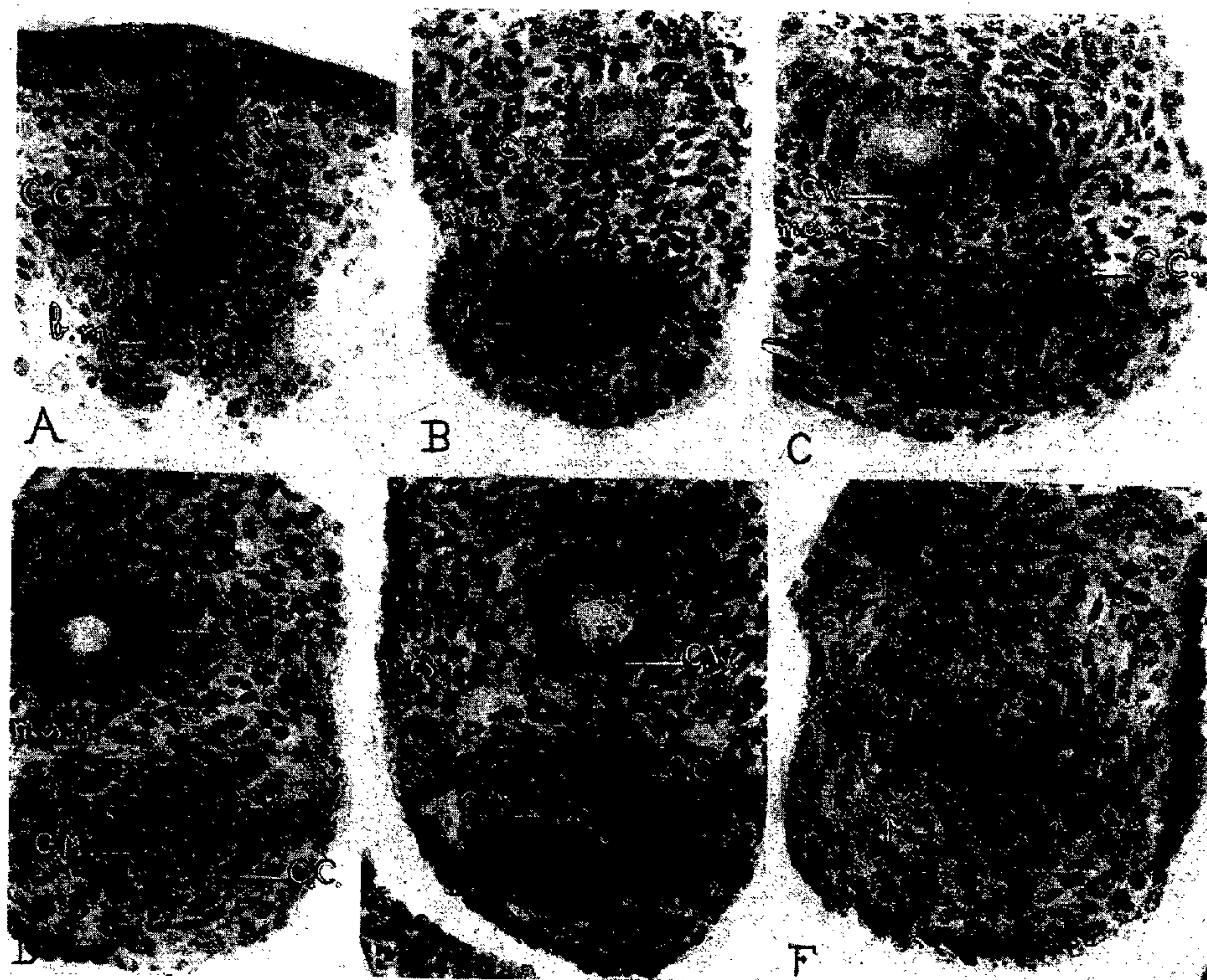
La comparaison des aspects histologiques des processus de destruction des ébauches mammaires et de l'épithélium Müllérien, met en évidence un certain parallélisme entre ces deux phénomènes ; ces similitudes suggèrent l'intervention d'un mécanisme semblable et permettent d'envisager les mêmes hypothèses pour interpréter les deux phénomènes.

L'étude des processus de la destruction du bourgeon mammaire, chez le fœtus mâle de Souris, a montré ([1]), ([2]) qu'il se constituait, au jour 14 de la vie fœtale, une épaisse condensation de cellules mésenchymateuses (*C. C.*, photographie A), autour du bourgeon; ces cellules présentent des modifications nucléaires; c'est à ce stade que se produit la destruction du bourgeon, dans lequel de nombreuses pycnoses apparaissent; ses résidus seront, ensuite, refoulés à l'extérieur; une dégénérescence pycnotique des cellules mésenchymateuses de la condensation, se produit également.

([4]) C. Herbulot, *Rev. fr. de Lép.*, 11, 1947, 1948, p. 220.

([1]) A. Raynaud, *Ann. d'Endocrin*, 8, 1947, p. 249 et 349; 10, 1949, p. 34.
([2]) A. Raynaud et J. Raynaud, *C. R. Soc. Biol.*, 1953, séance du 19 décembre.

L'étude histologique de la régression des canaux de Müller des fœtus mâles de Souris ([3]) met en évidence des modifications du stroma sous-jacent au canal, déjà visibles au jour 13; au début du jour 14 de la vie fœtale, les couches cellulaires entourant le canal, ont des noyaux turgescents et des pycnoses sont présentes dans l'épithélium de l'*ostium*



Photographies (Gr. = 251) de sections histologiques. — A : ébauche mammaire (b. m.) d'un fœtus ♂ de 14 jours; B : gonoductes d'un fœtus ♀ de 14 jours; C, D, E : gonoductes de fœtus ♂ agés de 14 et de 15 jours (E); F : canal de Müller d'un fœtus ♂ de 15 jours; (C. C. : condensation cellulaire; C. M. : canal de Müller; C. W. : canal de Wolff; més. n. : mésenchyme normal; p. : pycnoses).

tubæ; au cours de la deuxième moitié du jour 14, ces assises cellulaires forment un manchon cellulaire dense (*C. C.*, photographie C, D, E, de la planche ci-jointe) autour du canal de Müller; elles ont un gros noyau souvent sphérique, à suc nucléaire assez clair; à ce stade, le canal de Müller présente des pycnoses dans toute sa portion moyenne; des pycnoses existent aussi parmi les cellules enveloppantes (photographie F). Cette brève comparaison des aspects histologiques des processus de destruction de l'épithélium mammaire et de l'épithélium Müllérien, met en évidence un certain parallélisme entre ces deux phénomènes :

a. dans les deux cas, des modifications apparaissent dans les couches

([3]) A. Raynaud, *Comptes rendus*, 217, 1953, p. 1563.

cellulaires sous-jacentes à l'épithélium (mammaire ou Müllérien) qui va être détruit : des modifications nucléaires semblables s'observent dans ces cellules enveloppantes qui se groupent en couches concentriques, formant un manchon autour du bourgeon mammaire et autour du canal de Müller; ainsi, quoique moins prononcée, la condensation cellulaire péri-Müllérienne, rappelle la condensation mésenchymateuse qui se constitue autour des bourgeons mammaires;

b. dans les deux cas, des pycnoses apparaissent, à ces stades, dans l'épithélium qui va être détruit;

c. dans les deux cas, les cellules enveloppantes présentent des pycnoses.

Ces similitudes permettent de supposer que les processus de destruction de l'épithélium mammaire et de l'épithélium Müllérien, sont régis par un mécanisme semblable; et, dès lors, les deux interprétations proposées ([2]) pour rendre compte du mécanisme de la destruction du bourgeon mammaire, peuvent, sans doute, s'appliquer au cas de la régression de l'épithélium Müllérien :

Première hypothèse. — L'hormone testiculaire fœtale provoquerait, par action directe, la dégénérescence des cellules Müllériennes; les modifications du stroma n'auraient qu'un rôle secondaire.

Deuxième hypothèse. — Un rôle essentiel serait joué par les cellules sous-jacentes (cellules mésenchymateuses et cellules proliférées par le mésothélium) au canal de Müller; stimulées par le testicule fœtal, ces cellules enveloppantes provoqueraient la dégénérescence de l'épithélium Müllérien, par une action mécanique de compression et par une action chimique : elles produiraient et libèreraient une substance cytotoxique (diastase protéolytique ou substance de nature non diastasique) qui diffuserait dans l'épithélium Müllérien et provoquerait la dégénérescence de ses cellules.

En faveur de cette deuxième hypothèse, j'apporte les observations suivantes : α. les cellules enveloppantes présentent, au jour 14, des modifications de structure, qui pourraient correspondre à une activité élaboratrice particulière (production de la substance cytotoxique présumée ?); β. des cellules enveloppantes dégénèrent parfois à une grande distance du canal de Müller, ce qui pourrait s'expliquer par une auto-destruction de ces cellules par la substance cytotoxique présumée, qu'elles libèreraient.

PROTISTOLOGIE. — *Hétérogénéité intrinsèque et pluralité des éléments dans les coccolithes actuels et fossiles.* Note de M. **Georges Deflandre**, présentée par M. Maurice Caullery.

Disposition radiée (*Heliolithæ*) et disposition parallèle (*Ortholithæ*) des particules de calcite coexistant dans le sphénolithe de *Sphenolithus heteromorphus*. Une disposition hélicoïdale de ces particules a été observée pour la première fois dans la hampe de certains rhabdolithes fossiles (ex. *Rhabdolithus splendens*). Des électromicrographies de discolithes actuels et fossiles démontrent leur structure composite.

Les récents progrès réalisés au moyen du microscope électronique d'une part, mes dernières recherches au microscope polarisant d'autre part, démontrent que la structure des coccolithes en général est encore plus complexe et plus variée qu'on ne le pensait. Ainsi la disposition spatiale des particules de carbonate de calcium ne se limite pas aux deux types (*Heliolithæ* et *Ortholithæ*) que j'ai distingués ([1]) et ceux-ci ne sont eux-mêmes pas exclusifs l'un de l'autre. Par ailleurs, la pluralité des éléments constitutifs, si visible chez les Braarudosphæridés, semble caractériser bien d'autres coccolithes, parfois apparemment homogènes.

A. *Hétérogénéité intrinsèque de la calcite.* — *Sphenolithus heteromorphus* n. sp. présente un cas remarquable de coexistence, *dans un même sphénolithe*, des deux types de structure (*Heliolithæ* et *Ortholithæ*). L'étude en lumière polarisée révèle dans l'embase (*fig.* 2) une disposition radiée des particules de calcite tandis que dans le cône qui la surmonte, ces particules sont orientées parallèlement. Dans les deux autres espèces de *Sphenolithus* actuellement connues (*S. radians* Defl. et *S. abies* n. sp.) le sphénolithe possède une structure radiée de la base au sommet (*fig.* 3).

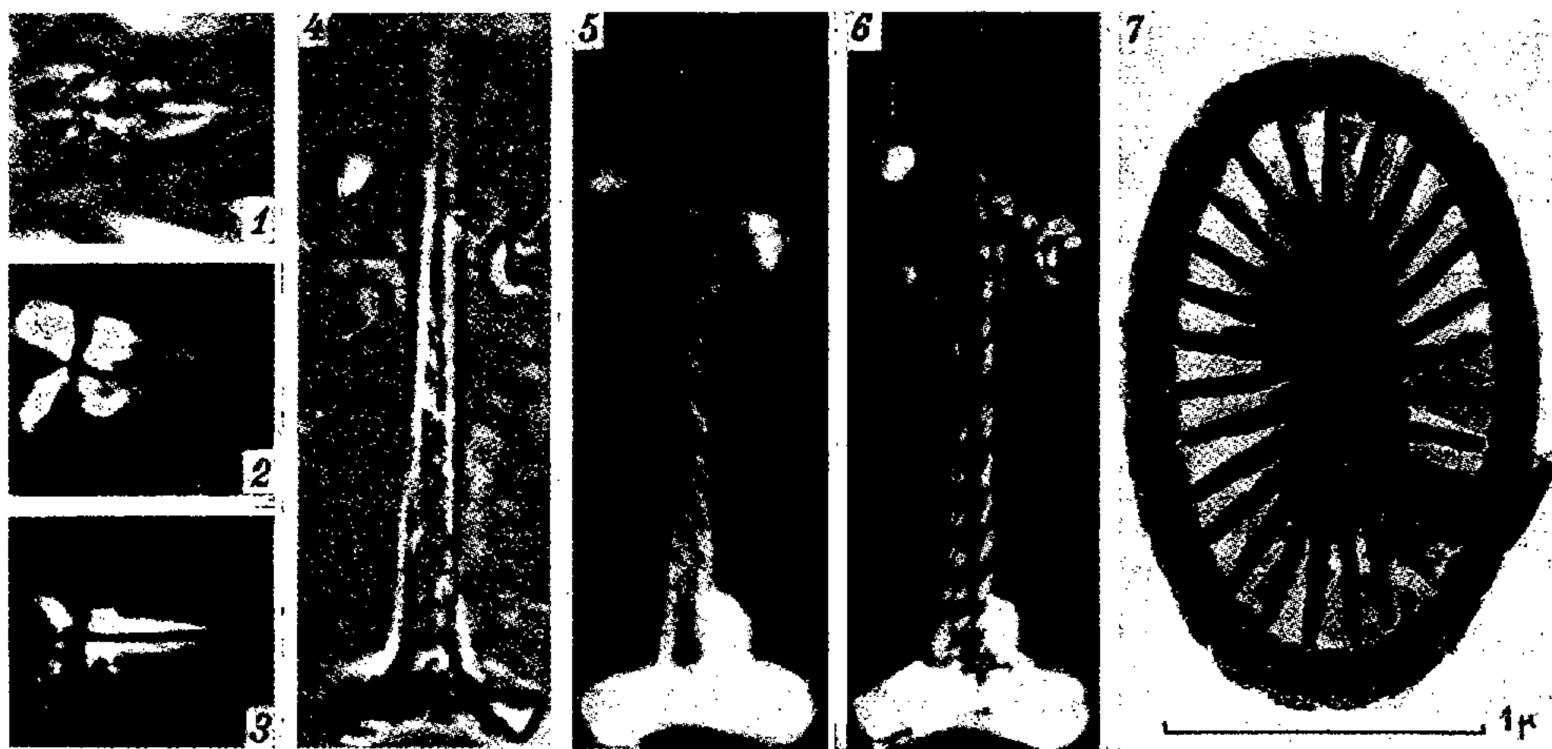


Fig. 1 à 7 : Coccolithes fossiles et actuels. — 1 et 2, *Sphenolithus heteromorphus* n. sp., Tertiaire, La Barbade; 3, *Sphenolithus radians* Defl.; 4 à 6, *Rhabdolithus splendens* n. sp. (5, mise au point supérieure), Lutétien, Donzacq, Landes; 7, discolithe de *Syracosphaeridæ*, vase Océan Atlantique. 1 à 6, microphotographies × 2 100 environ (2, 3, 5 et 6 : lumière polarisée); 7, électromicrographie × 25 000 environ.

Une disposition *hélicoïdale* de la calcite a été reconnue dans la hampe de plusieurs espèces nouvelles de rhabdolithes fossiles. *Rhabdolithus splendens* (*fig.* 4 à 6) en est un très bel exemple.

Un intérêt tout particulier s'attache à cette découverte : c'est, en effet,

([1]) *Comptes rendus*, 231, 1950, p. 1156.

la première fois qu'à cette échelle microscopique, *une production cellulaire cristallisée (calcite) nous montre une structure hélicoïdale affectant sa masse même.*

Précisons que cette structure est sans aucun rapport avec l'architecture en spirale ou en hélice fréquente chez les Foraminifères, où les particules de calcite peuvent être disposées normalement à la paroi (sphérique ou arrondie) des loges (aspect sphérolithique en lumière polarisée).

B. *Pluralité des éléments constitutifs.* — Les fragiles pentalithes étoilés des *Micrantholithus* (¹) apparaissent fréquemment dissociés en leurs éléments triangulaires. Par contre, les discolithes des Syracosphæridés, entre autres, montrent une telle cohésion qu'on est enclin à considérer chacun d'eux comme une unité morphologique bâtie d'un seul bloc. Les électromicrographies publiées ici-même (²) semblaient déjà contredire cette notion. Celles relatives à *Syracosphæra carteræ* dues à Braarud et ses collaborateurs (³), de même que la figure 7, extraite d'un travail fait en collaboration avec Ch. Fert (⁴), obligent à considérer les coccolithes qu'elles représentent comme des assemblages d'éléments calcaires de diverses formes (⁵) qui sont juxtaposés et soudés plus ou moins fortement. Un abondant dépôt calcaire peut ensuite masquer la structure initiale, susceptible cependant d'être dévoilée par une corrosion ménagée.

Bien que l'ontogenèse des coccolithes nous soit encore totalement inconnue, on peut prédire qu'elle se déroule d'une manière très différente de celle des sclérites calcaires des Holothurides, ou encore de celle des squelettes siliceux des Ébriédiens, qui procèdent, les uns et les autres, d'un spicule initial minuscule à croissance centrifuge.

Enfin, d'un point de vue plus général, on constate que, dans le domaine des productions minérales cellulaires, des éléments de morphologie définie de taille aussi exiguë que ceux, calcaires, des coccolithes, sont encore inconnus parmi la foule des squelettes ou des tests siliceux, déjà fort étudiés en microscopie électronique.

PROTISTOLOGIE. — Anoplophrya branchiarum (Stein), *Cilié sanguicole de* Gammarus pulex, *n'est pas un Astome, mais un Apostome.* Note de M. **Pierre de Puytorac**, présentée par M. Louis Fage.

En 1852, Stein signale sous le nom d'*Opalina branchiarum* un Cilié sans bouche, parasite du sang de *Gammarus pulex.* Pour un Infusoire semblable,

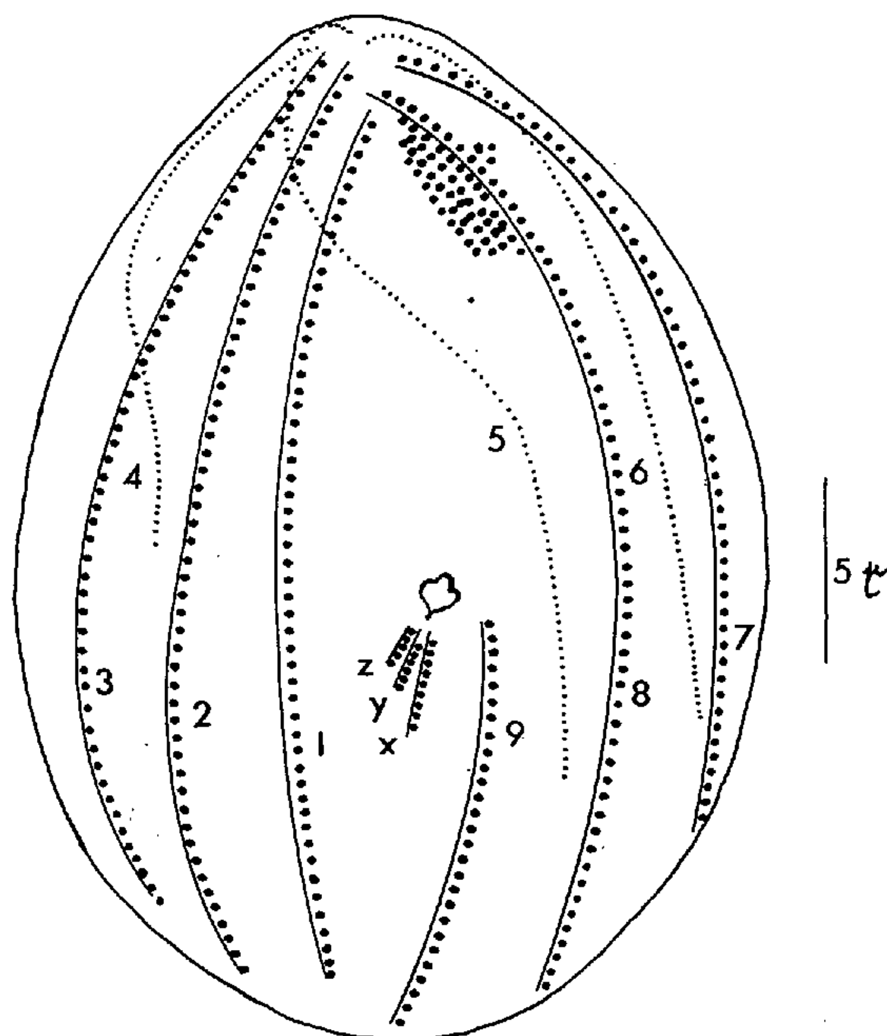
(²) G. Deflandre et Ch. Fert, *Comptes rendus*, **236**, 1953, p. 328.

(³) Braarud, Gaarder, Markali et Nordli, *Nyt Magasin for Botanikk*, **1**, 1952, pl. II.

(⁴) G. Deflandre et Ch. Fert, *Annales de Paléontologie*, 1954 (en préparation).

(⁵) G. Deflandre et Ch. Fert, *Bull. Soc. Hist. Nat. Toulouse*, **88**, 1953 (sous presse).

vivant chez *Asellus aquaticus*, Balbiani (1885) fait l'espèce *Anoplophrya circulans*, tandis que Schneider (1885) en donne la première étude morphologique véritable. Collin (1909) décrit en détail les phénomènes nucléaires de la conjugaison, mais, il ajoute fort peu, par contre, aux données anatomiques de l'auteur précédent. Cépède (1910), tenant compte des différences morphologiques et éthologiques qui distinguent ces Ciliés des *Anoplophrya* parasites du tube digestif des Vers, les groupe dans un genre nouveau : *Collinia* et dans une famille d'Astomes nouvelle; les *Colliniidæ*. Cheissin (1930), rencontrant un tel Infusoire (*Anoplophrya gammari*) dans la cavité générale de *Pallasea canceloïdes* et d'*Echinogammarus Maaki*, pense, au contraire, que cette séparation n'est pas fondée et, supprimant le genre *Collinia*, replace ces Ciliés dans le genre *Anoplophrya*. Heidenrich (1935), enfin, les éloigne des *Anoplophryidæ*, sans résoudre toutefois leur position systématique.



Tomite de *Collinia branchiarum*. — Vue ventrale et vue dorsale. Imprégnation à l'argent.

Or, les imprégnations argentiques d'Infusoires sanguicoles de *Gammarus pulex* démontrent d'une façon indiscutable que les « formes conoïdes » retrouvées par tous les auteurs depuis Schneider et qui pullulent par milliers dans les Crustacés infestés, sont des tomites typiques d'Apostomes, tels que Chatton et Lwoff (1935) les ont décrits, munis des trois stries buccales courtes, classiques : x, y, z, situées en arrière de la rosace, un peu au dessous de l'équateur (*fig.* 1). La ciliature générale se compose de 9 stries bipolaires que Schneider avait déjà parfaitement dénombrées.

Les stries dorsales 4, 5, 6 n'atteignent pas l'extrémité postérieure du tomite, la cinétie 4 étant la plus courte et cessant son parcours à peu près au niveau de l'équateur. Coudées dans leur parcours antérieur, ces cinéties sont plus espacées entre elles que ne le sont les cinéties ventrales. Toutes les cinéties somatiques partent du pôle antérieur : la strie 1 y débute en regard de la strie 8 et un peu en deçà de son bout antérieur. Le point de départ de la strie 2 est situé en face de celui de la strie 6 et les extrémités des cinéties 4 et 7 sont comprises respectivement dans l'angle aigu délimité, d'une part, par les stries 3 et 5, d'autre part, par les cinéties 6 et 8.

La cinétie 9 est toujours coupée et interrompue en son milieu. Il en est de même parfois de la strie 8. Le tronçon antérieur de la cinétie 9 forme par prolifération blépharoplastique latérale ce que Chatton et Lwoff nomment « un champ falciforme », longeant le segment antérieur de la strie 8, où les cils sont implantés suivant 2 à 4 rangées.

Le tomite achevé est le siège d'une importante trichocystogénèse. La tomitogénèse, avec ses métamorphoses ciliaires, dont nous donnerons ailleurs la desciption, s'effectue à l'état libre et non sous kyste, dans le sang du Gammare.

Même en s'en tenant seulement aux caractères de l'infraciliature, par son cinétome et par la présence de trichocystes, cet Apostome est absolument différent des *Anoplophrya* dont les auteurs ont voulu le rapprocher et il convient de reprendre pour le désigner le terme générique de *Collinia*.

En résumé, les *Collinia* des Crustacés ne doivent plus être considérés comme des Astomes, mais comme de véritables Apostomes.

ENTOMOLOGIE. — *Relation entre la diapause et l'ovogenèse chez Melolontha melolontha* L. (Coléopt. Scarabeidæ). Note (*) de M. **Bernard Hurpin**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Chez les espèces de Coléoptères *Dytiscidæ* et *Carabidæ* étudiées par Vardé [1] et Joly [2], [3], la gonade femelle, du type méroïstique, est constituée par des ovarioles où les ovocytes sont séparés les uns des autres par un groupe de cellules nourricières.

Nos recherches concernent le Hanneton commun, *M. melolontha* L. Coléoptère *Haplogastra* dont la biologie est différente de celle des *Adephaga* et surtout dont le cycle évolutif comprend une période de diapause vraie à la naissance de l'imago. L'ovaire panoïstique est formé de six gaines ovariques

(*) Séance du 9 décembre 1953.

(1) *Thèse*, Clermont Ferrand 1930.

(2) *Thèse*, Paris 1945.

(3) *C. R. Soc. Biol. Strasbourg*, **144**, 1950, p. 1217.

dans lesquelles à la suite du germarium ne se trouvent qu'une série d'ovocytes garnis de l'épithélium folliculaire qui assure la nutrition des jeunes œufs.

Nous nous sommes proposé de définir pour cet Insecte l'action de la diapause hivernale sur le développement de l'ovaire et d'examiner si la ponte était l'aboutissement d'un cycle ovarien, suite de phénomènes de croissance et de dégénérescence, analogue au processus décrit par Joly chez les *Dytiscidæ*.

Dans les conditions naturelles, au mois d'août, le Hanneton sort de la dépouille nymphale, mais reste inactif dans sa loge souterraine, bien que les facteurs du milieu paraissent favorables. A ce moment, l'ovaire est représenté seulement par un faisceau de chambres germinales reliées aux diverticules de l'oviducte par de minces cordons : les ébauches des « vitellariums ».

Au cours de l'automne, malgré l'immobilité de l'Insecte, la glande génitale femelle continue à fonctionner. Des ovocytes naissent peu à peu, mais le dernier ne dégénère pas. Chacun d'eux avec le temps augmente de taille et se trouve repoussé vers l'utérus par les cellules nouvellement sorties du germarium, selon un rythme qui dépend directement de la température du sol. Dans le nord-ouest de la France, en janvier, on peut ainsi noter dans chaque ovariole cinq à six ovocytes disposés par ordre d'âges et de grandeurs croissant à partir de l'utérus.

L'activité de l'ovaire devient très faible lorsque l'organe a atteint ce stade de cinq ovocytes; les femelles déterrées en février et mars ont des organes génitaux semblables à ceux des Hannetons capturés au moment des vols préalimentaires (fin avril). Dans les champs, de la mi-octobre à la mi-avril, la température du sol est trop faible pour permettre la remontée et l'envol des Hannetons. Ceux-ci ne quitteront pas leur abri avant que le sol se soit suffisamment réchauffé.

Au laboratoire, les Hannetons issus des élevages de vers blancs présentent également une période de repos indépendante des conditions du milieu. C'est une diapause vraie qui se prolonge pendant un certain temps et qui doit être subie pour que l'insecte mâle ou femelle puisse reprendre son activité et s'alimenter.

Chez les femelles, la diapause est terminée lorsque l'ovaire comporte cinq à six ovocytes dans chaque gaine ovarique, le plus âgé d'entre eux ayant 1,4 mm de longueur et 0,8 mm de diamètre. Les exemples suivants en témoignent

Des femelles ramassées derrière labour le 1er Octobre 1952, avec des ovaires comprenant quatre ou cinq ovocytes dont le plus âgé mesurait 0,9 mm $\times$ 0,66 mm, furent conservées pendant un mois à 12°, 15° et 20°. On plaça alors ces Insectes dans des pots pleins de terre garnis de jeunes branches de chêne, soit au laboratoire ($T = 18° \pm 2°C$), soit au sous-sol ($T = 14°C$).

Les Hannetons	gardés	à 12°C	sortirent	au sous-sol	au bout de	30 à 40 jours
»	»	à 12	»	labo	»	13 à 20 »
»	»	à 15	»	»	»	2 à 7 »
»	»	à 20	»	»	»	0 à 4 »

Ces différences peuvent s'expliquer par l'état des ovaires.

Au moment de la mise en élevage :

— Les gonades des femelles soumises pendant 1 mois à 20°C avaient atteint ou même légèrement dépassé le stade critique de 5 ovocytes, le plus âgé ayant de 1,4 mm à 1,6 mm × 0,8 mm.

— Chez les insectes maintenus à 15°C le dernier ovocyte mesurait 1,2 mm × 0,7 mm.

— Dans les Hannetons placés à 12°C on ne trouvait, en général, que 4 ovocytes.

Aussi, ces Hannetons ne firent leur apparition à la surface du sol que lorsque leurs ovaires furent aussi développés que l'étaient ceux des premiers le jour de leur installation dans les pots.

Les dissections des Insectes venant de sortir du sol, ou encore enterrés, confirmèrent cette hypothèse et attestèrent que dans tous les cas un Insecte réactivé avait atteint ou dépassé le stade en question tandis qu'une femelle encore enfouie montrait des ovaires moins importants.

Les sorties de terre ainsi enregistrées correspondent bien à la fin de la diapause car les femelles se sont accouplées, ont mangé et 4 à 6 semaines après on dénombra un certain nombre de pontes.

Les observations dans la nature, de même que plusieurs autres essais en laboratoire, indiquent donc qu'il existe chez le *M. melolontha* L. une relation remarquable entre la rupture de la diapause et l'établissement chez la femelle d'un degré de développement ovarien bien défini par le nombre d'ovocytes dans chaque gaîne et les dimensions du dernier ovocyte. Ce stade paraît représenter la transition entre la phase d' « ovogenèse » proprement dite qui intervient pendant la vie souterraine de l'imago et la phase de « vitellogenèse », qui aura lieu lorsque l'insecte se sera alimenté.

Nous avons ainsi, comme Parker et Thomspon (4) l'ont montré également pour les larves mâles de *Pyrausta nubilalis* Hubn. un moyen d'estimer le moment de la fin de la diapause chez les imagos femelles de *M. melolontha* L.

ENTOMOLOGIE BIOLOGIQUE. — *Emploi de la radio-cinématographie pour la recherche biologique, et application de cette méthode à l'étude de la métamorphose chez la Mouche.* Note de M. **Pierre Thevenard**, présentée par M. Émile Roubaud.

Description d'un appareillage de radio-cinématographie permettant l'observation de certains phénomènes essentiels de la métamorphose chez la Mouche à viande *Calliphora erythrocephala*.

(4) *Ann. Ent Soc. Am.*, 20, I, 1927, p. 10.

Depuis notre Note préliminaire du 28 février 1949 (¹), nous avons achevé la mise au point d'un matériel de radio-cinématographie adapté à la recherche biologique.

Le générateur de rayons X est un tube du type de ceux qui sont employés en cristallographie, démontable, à vide entretenu et refroidissement constant par circulation d'eau, permettant ainsi un fonctionnement ininterrompu pendant de longues durées, condition indispensable à l'étude de la plupart des phénomènes biologiques. Le foyer d'émission, à surface réglable, est ponctuel, et donne des images d'une excellente définition.

L'enregistreur cinématographique est constitué par le corps d'un appareil professionnel de prises de vues de 120 m, à l'avant duquel nous avons fait adapter un obturateur au plomb, dont l'ouverture est variable jusqu'à 160°. Cet obturateur tourne à 7 cm de la fenêtre de l'appareil, qui demeure donc constamment visible et accessible pendant les prises de vues. Dans cette fenêtre est insérée, pour servir en quelque sorte de platine porte-objets, une feuille mince qui doit être aussi perméable que possible aux rayons X; après divers essais, nous avons simplement arrêté notre choix sur un support cellulosique, taillé dans une pellicule dépourvue d'émulsion : à sa très grande perméabilité aux Rayons, cette substance ajoute l'avantage de la transparence, qui rend aisé et direct le cadrage du sujet en expérience.

Un tube de laiton dirige le faisceau röntgenien sur la fenêtre de l'appareil : la pellicule peut alors n'être protégée qu'au voisinage immédiat de celle-ci, le travail s'effectuant en lumière inactinique pour la pellicule employée.

De toutes celles que nous avons essayées, la meilleure, à ce jour, nous a paru être une pellicule cinématographique du commerce, en principe destinée à l'enregistrement optique du son. Elle nous a permis d'effectuer des prises de vues de qualité photographique excellente, à 12 images/s (Transit digestif de la Mouche); à 24 images/s, on obtient encore un assez bon cliché; nous avons atteint 32 images/s dans un cas particulier, et l'impression, quoique faible, était encore lisible.

Mais ce sont évidemment surtout des phénomènes lents que nous avons eu à cinématographier, en particulier pour l'étude de la Métamorphose chez la Mouche à viande commune (*Calliphora erythrocephala*), qui avait fait l'objet essentiel de notre première Note. Nous avons pu, en effet, enregistrer la totalité de divers phénomènes essentiels de la Métamorphose, à des vitesses variant de 15 à 60 images/mn.

Les films obtenus mettent en évidence :

(¹) *Comptes rendus*, **228**, 1949, p. 863.

1° La constance d'apparition, vers la troisième heure après la formation de la pupe, de la bulle gazeuse circulaire que nous avions signalée dans notre première Note, et qui se situe vers la partie moyenne de la larve. Parfois double pendant un certain temps, cette bulle s'accroît progressivement jusqu'au moment de la Métamorphose proprement dite, dont la préparation est annoncée par l'apparition d'une tache gazeuse à l'arrière de la pupe, tache gazeuse qui, en augmentant de volume, refoule l'insecte vers l'avant, le gaz se répandant ensuite à son pourtour, entre lui et la paroi de la pupe. Cette apparition du gaz à l'arrière de la pupe étant contemporaine de la disparition de la bulle gazeuse centrale, tout se passe comme si c'était le gaz de cette bulle centrale qui passait à l'arrière de l'animal, puis à son pourtour. Or comme on ne constate, pendant cette migration apparente, aussi bien de face que de profil, aucun autre tractus gazeux que celui de la partie postérieure des grands canaux trachéens antéro-postérieurs, il est logique de supposer que le gaz emprunte cette voie pour son trajet, ce que semblerait confirmer le fait qu'on trouve toujours une déchirure sur ces canaux, au voisinage immédiat de leur insertion aux stigmates postérieurs, lorsqu'on ouvre la pupe à ce stade; nous ignorons, par contre, comment s'établirait la communication entre ces canaux et la bulle initiale. Nous nous efforçons actuellement de déterminer la position exacte et l'origine de cette dernière : l'expérimentation nous a déjà montré que, contrairement à une hypothèse dont nous avions connaissance, ce gaz n'est pas aspiré par la bouche demeurée perméable, puisque la bulle apparaît normalement lorsque cet orifice a été occlus à la colle cellulosique.

2° La permanence de l'image des tubes de Malpighi pendant toute la durée de la Métamorphose.

Bien visibles chez la larve avant sa transformation en pupe, du fait de leur contenu opaque, ces tubes, dont la partie haute dessine autour de la bulle de gaz des festons aux multiples replis, sont refoulés, au cours de la Métamorphose proprement dite, vers la région thoracique basse et l'abdomen; puis ils semblent s'épaissir en se raccourcissant, de telle manière qu'ils sont bientôt confinés à l'abdomen, où ils prennent progressivement l'aspect décrit dans notre première Note, avec une partie haute élargie, suivie d'un conduit presque rectiligne, l'ensemble rappelant assez curieusement l'image des bassinets et des uretères chez l'Homme.

L'hypothèse d'un remaniement retardé de la paroi des tubes de Malpighi, alors que ceux-ci sont venus occuper, chez la Mouche qui vient de se former, leur position abdominale, et tandis que le contenu même de ces tubes semblerait jouer, en quelque sorte, un rôle de tuteur, paraît mériter d'être prise en considération.

GÉNÉTIQUE. — *Sur une propriété de* Bacillus megaterium *liée à la présence d'un prophage*. Note de Mlle **Hélène Ionesco**, transmise par M. Jacques Tréfouël.

La lysogénisation de *Bacillus megaterium* par certains phages s'accompagne d'une modification de la morphologie des colonies. La perte du prophage entraîne le retour à la morphologie originelle. Le caractère des colonies n'est pas dû à la sélection de mutants bactériens mais est lié à la présence ou à l'absence de prophage.

Les colonies d'une de nos souches non lysogène de *Bacillus megaterium* sont lisses, bombées et régulières. Nous les appellerons *normales* et les symboliserons par la lettre N. Le bactériophage 1*pt* donne sur les souches indicatrices des petites plages troubles. Les bactéries N sont infectées à raison de 10 phages 1*pt* par bactérie; après 10 mn on ajoute du sérum pour détruire les phages libres et on étale les bactéries infectées sur gélose nutritive. Les colonies, dont le nombre correspond à 60 % des bactéries infectées, ont un aspect très particulier : elles sont plates, à bords digités, les digitations étant elles-mêmes dentelées, et à surface plissée; nous les symboliserons par la lettre P. Les bactéries des colonies N et P possèdent toutes deux une capsule et nous ignorons la nature de la différence biochimique responsable de la différence dans la morphologie des colonies. Ce qui est important, c'est que les bactéries originelles N ne sont pas lysogènes et sont sensibles alors que les bactéries P sont lysogènes et immunes envers le phage homologue 1*pt* et envers d'autres phages apparentés qu'elles adsorbent parfaitement. Tout se passe comme si la lysogénisation des bactéries N par le phage 1*pt* avait comme corollaire une transformation N $\rightarrow$ P. Le résultat est le même, que le phage 1*pt* utilisé ait été obtenu par induction d'une population lysogène (1*pt*) de type P ou par infection de bactéries sensibles de type N. La variation N $\rightarrow$ P n'est donc pas le résultat d'un transfert par le phage 1*pt* d'un déterminant génétique de la bactérie dans laquelle ce phage s'est développé.

Parmi les colonies formées par les bactéries de la souche lysogène (1*pt*) entretenue en bouillon, on constate la présence de 1 à 2 colonies N pour 1000 colonies P. Toutes les colonies N qui ont été examinées se sont révélées constituées par des bactéries non lysogènes et sensibles alors que toutes les colonies P sont constituées par des bactéries lysogènes et immunes. Une fraction des bactéries lysogènes perd donc spontanément le prophage 1*pt*, cette perte entraînant la disparition de l'immunité caractéristique de la lysogénie et, surtout, le retour des colonies à la morphologie originelle. Ajoutons que nous n'avons pas observé de colonies de type P dans les étalements sur gélose de la souche N non infectée.

Nous savons donc, d'une part, que 60 % des bactéries N infectées par le

phage 1*pt* survivent et font souche de bactéries P, alors que la probabilité d'une transformation spontanée N → P est inférieure à 10^{-4}, d'autre part que les bactéries lysogènes de type P qui perdent le prophage 1*pt* sont transformées en bactéries de type N. L'hypothèse selon laquelle la variation N ⇌ P serait due à une mutation proprement bactérienne semble bien pouvoir être rejetée. L'ensemble des données suggère que la différence entre les deux types est liée à la présence ou à l'absence du prophage 1*pt*. La transformation N → P a été observée, non seulement avec le phage 1*pt*, mais aussi avec le phage 3, sérologiquement voisin, mais distinct, des phages de la série 1. Elle n'est pas produite par le phage 2, non apparenté sérologiquement aux phages 1, non plus qu'avec le phage 1*gc*, sérologiquement identique à 1*pt*, et qui donne de grandes plages claires.

On a déjà mentionné l'existence de différences entre la structure des colonies lysogènes et non lysogènes chez *Bacillus megaterium*. L'intervention de la sélection de mutants bactériens spontanés dans le déterminisme de cette modification n'a été ni exclu par des expériences, ni même discuté [1]. Mais Naomi Cohn (communication personnelle) a fait, indépendamment de nous, des observations dont nous ignorons le détail mais qui l'ont conduite à des conclusions voisines des nôtres.

On sait que les souches non virulentes de *Corynebacterium diphtheriæ* deviennent toxigènes lorsqu'elles sont lysogénisées par le phage β; la présence d'un certain prophage est une condition nécessaire pour la synthèse de la toxine. Nos expériences montrent que la présence ou l'absence d'un prophage donné peut entraîner des modifications de la structure des colonies de *Bacillus megaterium*. Le matériel génétique du phage peut donc parfois conférer à une bactérie lysogène des propriétés sans relations apparentes avec la synthèse du matériel proprement phagique.

BIOLOGIE. — *La chlorophylle rend les plastes d'une euglène insensibles à la streptomycine*. Note de M. **Hisatake Dusi**, transmise par M. Jacques Tréfouël.

La souche « classique » d'*Euglena gracilis* peut être privée définitivement de ses plastes par la streptomycine agissant à l'obscurité. Les plastes de flagellés entretenus à la lumière ne sont pas détruits par la streptomycine si l'antibiotique agit à la lumière.

On sait que la streptomycine (*Sm*) détruit les chloroplastes de certaines euglènes qui, de ce fait, deviennent définitivement incapables de synthétiser la chlorophylle et se multilplient sous la forme dite incolore [1]. On a reconnu

(1) H. L. Ehrlich et D. W. Watson, *J. Bact.*, 58, 1949, p. 627-632.

(1) L. Provasoli, S. H. Hutner et A. Schatz, *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, **69**, 1948, p. 279-282.

que certaines souches d'euglènes étaient facilement « déplastées » par la *Sm*, alors d'autres sont réputées insensibles à son action. Telle est, d'après E. G. et O. Pringsheim ([2]) la souche d'*Euglena gracilis* qui a été isolée par eux, que nous appellerons « classique » et symboliserons par *E. g. c.* Cependant, O. Jirovec ([3]) a constaté que la *Sm* à raison de 25 unités/cm³ empêche le verdissement à la lumière d'une souche d'*E.g.c.* entretenue depuis 10 ans à l'obscurité. Mais les cultures n'ont pas été repiquées et l'on ignore si les flagellés qui n'ont pas reverdi à la lumière avaient ou non perdu leurs chloroplastes.

Nous avons repris l'étude de *E.g.c.* et avons mis en œuvre, d'une part une souche verte entretenue à la lumière, d'autre part une souche incolore entretenue depuis plus de 20 ans à l'obscurité, qui verdit en quelques heures à la lumière. Nos expériences ont été réalisées à 20°, en milieu peptoné de pH 6,8, additionné d'acétate de sodium.

La souche verte ensemencée dans un milieu renfermant 4000 µg de *Sm* par centimètre cube se développe parfaitement et peut être repiquée indéfiniment : les flagellés restent verts. La souche incolore se comporte de façon toute différente. Ensemencée dans un milieu renfermant 500 µg de *Sm* par centimètre cube, les cultures ne verdissent pas à la lumière. Avec 300 µg, il y a verdissement léger pendant une quinzaine de jours, puis décoloration. En présence de *Sm* à raison de 100 µg/cm³ les flagellés verdissent moins rapidement que les flagellés témoins, mais finissent par acquérir une teinte verte normale. Les cultures incolores qui se sont développées à la lumière en présence de 300 ou 500 µg de *Sm* pendant trois semaines font souche de flagellés incolores et qui le restent au cours des repiquages successifs à la lumière.

Nous avons dit que la souche verte ne pouvait pas être déplastée à la lumière. Ensemencée à l'obscurité en présence de *Sm*, à raison de 1000 µg/cm³, elle sera, après 42 jours, décolorée définitivement. La souche classique d'*Euglena gracilis* peut donc parfaitement être déplastée sous l'influence de la streptomycine. Mais alors que la décoloration de la souche cultivée à l'obscurité, c'est-à-dire incolore, peut avoir lieu à la lumière, la décoloration de la souche entretenue à la lumière, c'est-à-dire verte, ne s'obtient qu'à l'obscurité.

La décoloration définitive des euglènes par la *Sm* découverte par Provasoli, Hutner et Schatz ([1]) est attribuée à une lésion irréversible des chloroplastes et à leur disparition. Lwoff et Schaeffer ([4]), à la suite de leurs recherches sur les euglènes, sont arrivés à la conclusion « qu'une substance

---

([2]) *The New Phytologist*, 51, 1952, 65-76.

([3]) *Experientia*, 5, 1949, p. 74-77.

([4]) *Comptes rendus*, 228, 1949, p. 779.

élaborée à la faveur de la photosynthèse, vraisemblablement la chlorophylle elle-même, exerce une action protectrice partielle sur les chloroplastes ». Nos expériences confirment cette conclusion. Elles montrent, en effet, que les plastes contenant de la chlorophylle résistent à la streptomycine à la lumière alors qu'ils sont tués à l'obscurité, c'est-à-dire lorsque la synthèse de la chlorophylle n'a pas lieu et qu'ils s'appauvrissent en pigment. Elles montrent aussi que les plastes sans chlorophylle peuvent être tués à la lumière, à la condition que la concentration en streptomycine soit suffisante et que l'antibiotique agisse avant que les plastes n'aient synthétisé une quantité protectrice de chlorophylle.

Il est évident que les plastes dépourvus de chlorophylle ou pauvres en pigment sont plus sensibles à la streptomycine que les plastes riches en pigment chlorophyllien. Toutefois, nos expériences ne nous permettent pas d'éliminer l'hypothèse selon laquelle la protection n'est pas due à la chlorophylle elle-même mais à une modification secondaire des chloroplastes liée à la photosynthèse. Rappelons cependant à ce propos que Lwoff et Schaeffer [5] ont attiré l'attention sur une analogie structurale entre chlorophylle et streptomycine qui prendra toute sa valeur lorsqu'on aura démontré que c'est bien la chlorophylle qui protège les plastes et qu'il y a compétition entre pigment et antibiotique pour un substrat commun.

PHYSIQUE BIOLOGIQUE. — *Sur la durée de la vie des hématies.*
Note de M. **Jean-François Joliet**, présentée par M. Pierre Jolibois.

1. Les différentes méthodes qui permettent de calculer la durée de la vie des hématies conduisent à des temps généralement compris entre 100 et 150 jours. Les études les plus récentes fixent cette durée de vie moyenne à 125 jours chez un sujet normal.

L'hématie est, avant tout, le support de l'hémoglobine Hb dont chacune des quatre molécules hb fixe et transporte une molécule d'oxygène, aussi paraît-il plus logique de parler de la durée de l'activité de la molécule d'hémoglobine que de la durée de vie de l'hématie.

D'autre part, toutes les molécules organiques de transit de même composition chimique et de même structure sont vraisemblablement éliminées quand elles ont participé à un bilan énergétique déterminé. A ce bilan, correspond un nombre de transports qui, dans le cas de la molécule d'hémoglobine, est le nombre de *cycles utiles* effectués, c'est-à-dire le nombre de molécules d'oxygène fixées, par cette molécule, au niveau des alvéoles pulmonaires. Ainsi chaque molécule d'hémoglobine resterait active tant qu'elle n'aurait pas fixé un nombre *déterminé et invariable n* de molécules de O_2.

([5]) *Comptes rendus*, **228**, 1949, p. 511.

Si v, est, à 0° C sous 760 mm de mercure, le volume d'oxygène absorbé quotidiennement, m la quantité d'hémoglobine contenue dans le sang, M sa masse moléculaire; le nombre n de molécules d'oxygène fixées pendant la durée t de l'activité de la molécule d'hémoglobine est donné par la relation

$$n = \frac{v}{22,4}\,\frac{M}{m}\,t, \qquad \text{avec} \quad M = 17\,000; \qquad m = 800 \text{ g}; \qquad t = 125 \text{ jours}.$$

Or, suivant que son activité est très réduite ou très intense, un individu consomme de 550 à 900 l d'oxygène par jour.

Activité réduite (¹). { 8 h de sommeil : 0,250 l de O_2 par minute;
16 h d'activité réduite : 0,500 l de O_2 par minute;

Activité intense. { 8 h de sommeil : 0,250 l de O_2 par minute;
8 h d'activité réduite : 0,500 l par minute;
8 h d'activité intense : 1,200 l par minute.

A une activité moyenne correspond une consommation quotidienne de 700 à 750 l de O_2.

Dans ces conditions la relation précédente donne $n \simeq 85\,000$.

Donc, si la molécule d'hémoglobine est détruite quand elle a fixé 85 000 mol de O_2, la durée de l'hématie, dans le cas d'une activité très réduite sera

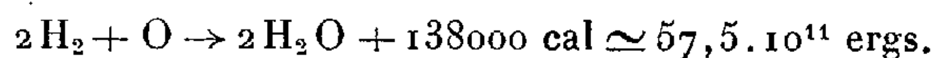
$$t = \frac{85\,000 \times 22,4 \times 800}{550 \times 17000} = 160 \text{ jours} \quad (^2).$$

Dans le cas d'une activité intense on trouve $t = 100$ jours.

Ces valeurs limites contiennent bien les nombres fournis par l'expérience.

2. Nous croyons intéressant de considérer, non le nombre constant de molécules d'oxygène fixées par une molécule d'hémoglobine au cours de sa période d'activité, mais l'énergie totale qui correspond à l'utilisation de cet oxygène par l'organisme.

On sait que l'on peut considérer la majeure partie de l'énergie animale comme le résultat de la réaction globale.



$$2H_2 + O \rightarrow 2H_2O + 138000 \text{ cal} \simeq 57,5.10^{11} \text{ ergs}.$$

Aux 85 000 mol de O_2 transportées par une molécule d'hémoglobine au cours de son activité, correspond donc une libération d'énergie :

$$W_1 = \frac{57\,5.10^{11} \times 85.10^3}{6,06.10^{23}} \simeq 8.10^{-7} \text{ ergs} \qquad (6,06.10^{23} = \text{nombre d'Avogadro}).$$

(¹) Benedict et Murchkauser.

(²) Dans ces calculs approchés il n'a pas été tenu compte de la variation de la quantité d'hémoglobine au cours de l'effort.

Cette énergie représente très sensiblement celle qui résulterait de la dématérialisation d'un électron :

$$W_2 = mc^2 = 8,1.10^{-7} \text{ ergs},$$

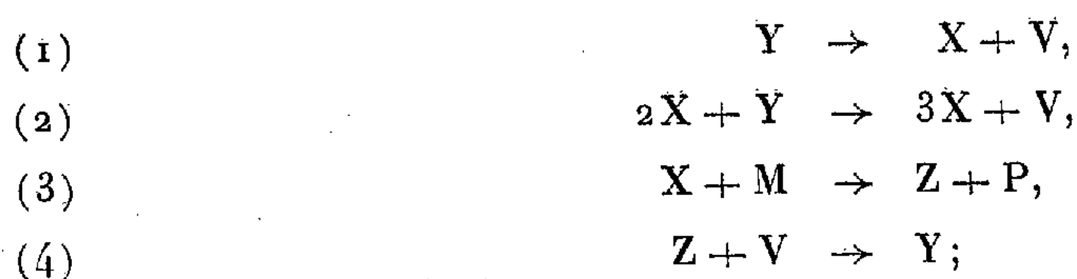
avec

$$m = 0,9.10^{-27\text{g}} \quad \text{et} \quad c = 3.10^{10\text{cm/s}}.$$

Il ne s'agit peut-être là que d'une coïncidence, mais il n'est pas interdit de penser aussi que, statistiquement, la durée d'activité d'une molécule de transit est celle pour laquelle le bilan énergétique mis en jeu par son intermédiaire est équivalent à l'énergie que libérerait la dématérialisation d'un électron d'un atome actif de cette molécule.

PHYSICO-CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur la théorie de l'excitabilité cellulaire.* Note de M. **René Gibert**, présentée par M. Frédéric Joliot.

Un essais de théorie de l'excitabilité cellulaire a été proposé dans deux Notes précédentes [1]. Elle est basée sur le cycle de réactions :



(1) $$Y \rightarrow X + V,$$

(2) $$2X + Y \rightarrow 3X + V,$$

(3) $$X + M \rightarrow Z + P,$$

(4) $$Z + V \rightarrow Y;$$

où les lettres symbolisent des substances chimiques hypothétiques.

On a montré que, si les concentrations de ces corps vérifient certaines relations, les propriétés générales de la cellule excitable prévues par la théorie sont en accord avec les résultats de l'observation physiologique.

Il était cependant nécessaire de comparer l'hypothèse de départ avec les données biochimiques, et de tenter l'identification des corps hypothétiques avec des substances dont la présence dans la cellule est établie.

On peut provisoirement proposer les correspondances suivantes :

X : ion phosphate libre;
Y : acide adénosine triphosphorique (A. T. P.);
V : acide adénosine diphosphorique (A. D. P.);
Z : acide créatine phosphorique.

Les réactions (1) et (2) traduisent alors la décomposition de l'A. T. P. en A. D. P. et ion phosphate. En outre, la réaction (2) suggère un fait nouveau à vérifier : cette décomposition doit être autocatalytique, l'ion phosphate libéré l'accélérant, directement ou indirectement.

(1) *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 748 et 831; *voir* aussi *J. chim. Phys.*, 49, 1952, p. 448 et 50, 1953, p. 439.

La réaction (3) est la synthèse de l'acide créatine phosphorique.

La réaction (4) est la synthèse de l'A. T. P. à partir de l'A. D. P.

On sait que toutes ces réactions ont été observées dans les cellules excitables.

Il est cependant nécessaire de remarquer que chacune des réactions symboliques ne saurait être considérée comme une représentation littérale de la réaction biochimique correspondante, mais plutôt comme une traduction de sa cinétique où ne figure que l'étape intermédiaire la plus lente.

Les quatre réactions hypothétiques de la théorie sont donc ainsi en accord qualitatif avec les résultats de la biochimie.

CHIMIE BIOLOGIQUE THÉORIQUE. — *Sur une nouvelle théorie concernant la relation entre la structure chimique et l'activité biologique.* Note de M. **Didier Bertrand**, présentée par M. Louis de Broglie.

Par rapport aux réactions normalement utilisées en chimie organique, la plupart des réactions de la chimie biologique sont relativement « douces » et l'on peut admettre que, dans la majorité des cas, seule la configuration externe d'une molécule complexe intervient. Dans cet ordre d'idées, on sait tout le succès que la notion d'isostérie a rencontré dans l'interprétation de phénomènes biologiques. Mais là encore, si le « squelette superficiel » de la molécule intervient, l'on admet des modes de réactivité classique.

Mme et M. Pullman ([1]), dans une théorie électronique explicative du mode d'action de certaines substances cancérigènes, ne font au contraire intervenir, au moins en première approximation, que les couches les plus superficielles ([2]).

On peut élargir cette conception et prendre comme hypothèse de base une situation intermédiaire *en considérant dans la molécule, la distribution spatiale électromagnétique. Dans ces conditions, quel que soit le mode de représentation classique, si deux molécules ont des zones ayant une distribution voisine et que le « volume » de cette zone* (Σ_{em}), *soit supérieur ou égal à celui qui intervient dans le phénomène biologique considéré, ces deux molécules auront des effets voisins, sinon identiques.*

Le contrôle d'une telle hypothèse est parfaitement envisageable par voie mathématique, mais on peut prévoir une complexité telle qu'il est

---

([1]) *Revue Scientifique*, 1946, p. 145.

([2]) Un tel langage est en fait incorrect puisqu'il ne correspond pas à la réalité des faits de la mécanique ondulatoire et n'a ici que la valeur d'une image.

préférable de lui chercher une autre justification. Or, il a été montré ([3]) que la fluorescence visible d'une molécule organique est d'origine atomique et non moléculaire et, de plus, localisée dans une région restreinte de la molécule sensible ([4]). Si la région de la molécule responsable de la fluorescence ($\Sigma\varphi$) coïncide avec celle intervenant dans un phénomène de chimie biologique (Σ_{em}), le spectre de fluorescence visible de cette molécule sera typique du phénomène de chimie biologique envisagé.

Cette dernière proposition n'est pas évidente et la coïncidence des deux zones Σ_{em} et $\Sigma\varphi$ ne peut pas être prévue comme absolument générale, mais seulement comme très probable. Néanmoins, s'il est possible d'une part, de trouver des couples de substances ayant des effets biologiques et des spectres de fluorescence visible communs ou tout au moins voisins, alors que leurs représentations chimiques classiques diffèrent, et, d'autre part, des couples de substances ayant des effets biologiques et des spectres de fluorescence visible très différents tout en ayant une représentation chimique classique très voisine, l'hypothèse de base pourra être considérée comme démontrée.

Dans le contrôle expérimental, il faut tenir compte du solvant et de la dilution ([5]), non seulement pour le spectre de fluorescence, mais aussi pour l'effet biologique. Trois groupes de produits ont été étudiés et répondent aux conditions ci-dessus énoncées ([6]) :

1° Alcaloïdes naturels et substances pharmacodynamiques de synthèse :

a. l'harmine et la quinine, de constitution chimique très différente, ont pourtant en solution aqueuse des effets pharmacodynamiques très voisins sauf pour quelques points ([7]) et des spectres de fluorescence visible très proches;

b. la curaléthaline et la strychnoléthaline, alcaloïdes curarisants, chimiquement différents et pharmacodynamiquement très voisins ([8]), en solution aqueuse diluée, ont des spectres de fluorescence visible assez semblables, alors qu'ils sont très différents aux fortes concentrations où leurs effets pharmacodynamiques divergent;

c. l'hordénine et la bufoténine sous forme de bases et en solution dans

---

([3]) D. Bertrand, *Bull. Soc. Chim.*, **12**, 1945, p. 1037.

([4]) J. Perrin, *II[e] Congrès Solvay*, Paris, 1936, p. 376 et ([3]).

([5]) *Comptes rendus*, **220**, 1945, p. 525.

([6]) La bibliographie complète, les détails expérimentaux et les courbes paraîtront dans une autre publication. Les fluorescences étudiées souvent très faibles, exigent une technique spéciale.

([7]) Gunn et Marschall, *Proc. Royal Soc. Edim.*, **40**, 1920, p. 140.

([8]) Berredo Carneiro, *O « Curare » venenos das flechas na e mazonia*, Lisbonne, 1945.

le diméthylacétonylcarbinol, ont de même une remarquable analogie tant physiologiquement ([9]) que pour leurs spectres de fluorescence visible;

d. la 2-méthyl-6-hydroxy 1.2.3.4-tétrahydroïsoquinoléine est hypotensive, alors que son dérivé de structure chimique très voisine : la 2-méthyl 6.7-dihydroxy est hypertensive. Leurs solutions aqueuses possèdent des spectres de fluorescence visible différents.

2° Carbures cancérigènes : la 20-méthylcholantrène, la 1.10-diméthyl 7.8-benzacridine et la 9-chloro-1.2-benzanthracène qui sont cancérigènes ont des spectres de fluorescence visible très voisins. Alors que la 1.10-diméthyl-5.6-benzacridine très voisine chimiquement de l'un des précédents, et non cancérigène, a un spectre différent des précédents.

3° Antibiotiques : la pénicilline, la gramicidine, la streptomycine et même la laurylbenzyldiméthylammonium (chlorure) présentent des spectres de fluorescence très voisins tendant à prouver qu'en dehors de leurs modes d'action déjà partiellement connus, ils ont en commun un processus antibiotique d'un mécanisme ignoré jusqu'ici.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *La composition du tégument et ses modifications au moment de la mue chez les Myriapodes Diplopodes.* Note de M. **Yves Saudray**, présentée par M. Louis Fage.

La structure du tégument des Diplopodes a été décrite récemment, par G. Blower ([1]). La composition du squelette tégumentaire avait déjà fait l'objet de quelques indications de M. Lafon ([2]).

La présente Note apporte quelques précisions sur la composition du tégument et décrit sommairement quelques-unes des modifications correspondant à la mue.

1° Le tégument des Diplopodes contient principalement des sels de calcium (72 à 78 % du poids sec). Ces sels sont du carbonate, mélangé d'un peu de phosphate.

L'examen optique, en lumière polarisée, montre que le calcaire est à l'état *amorphe* chez toutes les espèces étudiées : *Pachybolus ligulatus* Voges; *Ophistreptus digitulatus*, *Glomeris marginata* Villers, *Tachypodoiulus niger* Leach, *Cylindroiulus silvarum* Mein, *Polydesmus complanatus* L. L'état amorphe du calcaire tégumentaire semble lié au rapport phosphates/carbonates du tégument; M. Prenant ([3]) a montré, que chez les Crustacés,

---

([9]) Raymond-Hamet, *Comptes rendus*, 222, 1946, p. 691.

([1]) *Quart. J. micr. Sc.*, 92, part. 2, 1951.

([2]) *Ann. Sc. nat. zool.*, 5, 1943, p. 113.

([3]) *Ann. Physiol. et Physic. chim. biol.*, 2, 1927, p. 818-843.

ce rapport, exprimé sous la forme P_2O_5/CO_2, est généralement supérieur à 0,105 quand le calcaire est amorphe. Chez tous les Diplopodes à calcaire amorphe énumérés ci-dessus, ce rapport est également supérieur à 0,105.

Le calcium représente de 20 à 25 % du tégument sec chez les animaux en intermue. Le tégument mobilise la quasi-totalité du calcium de l'organisme (90 à 92 % du calcium total chez *Tachypodoiulus niger* en intermue). Le calcium extra tégumentaire est en réalité essentiellement celui des aliments (bois) contenus dans le tube digestif.

2° La matière organique (insoluble dans l'acide trichloracétique à 10 %), représente de 22 à 28 % du tégument, le rapport matières organiques/sels minéraux variant de 0,26 à 0,34. La matière organique contient surtout de la chitine (68 à 76 %) et elle est pauvre en azote (7,5 à 8,5 %); résultats concordant avec ceux de M. Lafon sur des Diplopodes exotiques.

3° L'importance relative du squelette tégumentaire est considérable; il représente environ la moitié du poids de la substance sèche totale de l'animal en intermue (55 % chez *Pachybolus*, 50 % chez *Ophistreptus*, 45 % chez *Glomeris*). L'importance pondérale du squelette tégumentaire accroît encore l'intérêt que présente l'étude des modifications subies au cours de la mue.

4° Corrélativement à l'importance pondérale du squelette, l'exuviation représente pour l'animal, une importante perte de poids : 29 % du poids sec initial chez *Glomeris*, 25 % chez *Tachypodoiulus niger*; le poids frais variant beaucoup moins fortement, car l'exuvie fraîche contient très peu d'eau. Chez *Glomeris*, environ les 2/3 du tégument partent à la mue; l'animal venant de muer ayant, évidemment, un squelette tégumentaire dont l'importance relative est moindre qu'en période préexuviale.

5° Tandis que le bilan pondéral de l'exuviation se solde par une perte de 1/4 environ, le bilan calcique, par suite de la composition tégumentaire, est plus important; la perte étant de l'ordre de 2/5 du calcium préexistant (37 % chez *Glomeris*, 43 % chez *Tachypodoiulus*).

6° Il n'y a pas une modification sensible du rapport matières organiques/sels minéraux dans les couches les plus externes du tégument qui viennent d'être rejetées; chez *Ophistreptus*, il passe de 0,28 pour le tégument à 0,25 pour l'exuvie.

La teneur en calcium est du même ordre dans l'exuvie que dans le tégument initial : 22 % contre 23 dans le tégument chez *Ophistreptus*, 23 % contre 25 % chez *Glomeris*, 30 % contre 29 % chez *Tachypodoiulus*. Il ne semble donc pas y avoir de résorption sélective de la matière organique avant l'exuviation, semblable à celle signalée par Drach et Lafon chez les Décapodes Brachyoures [4].

---

[4] *Arch. Zool. exp. et gén.*, t. 82, notes et revue n° 3, 1942, p. 100-118.

7° En revanche, la composition de la matière organique paraît subir des modifications. L'exuvie est plus riche en chitine que le tégument initial (82 % contre 70 %), et moins riche en azote. Le rapport chitine/protides déjà élevé dans le tégument, s'est encore accru. Il semble donc, qu'il y ait eu une résorption sélective des protides vers l'intérieur, avant l'exuviation, à moins que les couches superficielles du tégument ne diffèrent par leur composition des couches profondes. Des recherches sont en cours, pour élucider ce problème.

8° Après la mue, l'accroissement tégumentaire, qui porte essentiellement sur la masse du tégument (sans variation bien notable de composition), ne peut se faire que par les apports alimentaires, les Diplopodes, Arthropodes terrestres, tirant tout leur calcium de l'alimentation.

La reconstitution du tégument s'opère, semble-t-il, par simple épaississement à partir de l'intérieur. Il ne semble pas exister chez les Myriapodes Diplopodes d'organes de réserves calciques comme l'on en trouve chez les Crustacés (hépatopancréas des Brachyoures, gastrolithes, etc.).

De nombreux spodogrammes de coupes transversales (à divers échelons), effectués chez *Glomeris*, *Tachypodoiulus*, *Polydesmus*, en intermue, ne m'ont jamais montré de réserves calciques internes *localisées*, précipitables sous la forme de cristaux caractéristiques de SO_4Ca.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur les acides gras de la souche humaine* H-37 Ra *de* Mycobacterium tuberculosis [1]. Note de M. **Jean Asselineau**, présentée par M. Jacques Duclaux.

A partir de la souche avirulente H-37 Ra, nous avons isolé les acides palmitique, *n*-hexacosanoïque, tuberculostéarique et mycocéranique. Les acides insaturés, en particulier l'acide mycolipénique, semblent n'exister qu'en très faible proportion.

La récente publication de Cason et ses collaborateurs [2] sur les acides gras de la souche H-37, nous incite à exposer nos premiers résultats concernant la composition en acides gras de la souche H-37 Ra.

Les acides gras de chaque groupe de lipides [3] ont été séparés en acides solides et acides liquides par différence de solubilité des sels de plomb dans l'alcool. Les *acides solides* ont été analysés par chromatographie de

(1) 26e *communication sur les Constituants du Bacille tuberculeux;* 25e comm., *voir* H. Demarteau-Ginsburg, A. Ginsburg et E. Lederer, *Biochim. Biophys. Acta*, **11**, 1953, (sous presse).

(2) J. Cason, G. Sumrell, C.-F. Allen, G.-A. Gillies et S. Elberg, *J. Biol. Chem.*, **205**, 1953, p. 435.

(3) Pour un exposé sur la chimie des lipides du Bacille tuberculeux, *voir* J. Asselineau et E. Lederer, *Prog. Chim. subst. organ. natur.*, **10**, 1953, p. 170.

partage sur acide silicique ([4]). Les *acides liquides* ont été méthylés par le diazométhane et chromatographiés sur alumine ; les diverses fractions obtenues ont été ensuite distillées dans un tube à boules.

Les *acides solides* sont constitués principalement par de l'*acide palmitique* [isolé dans le cas des graisses : F 60°, P. M. (titrage) 240 ; trouvé % : C 75,06 ; H 12,66 ; calculé pour $C_{16}H_{32}O_2$: P. M. 256 ; C 74,94 ; H 12,58], de l'*acide n-hexacosanoïque* (isolé dans le cas des cires A : F 85°, P. M. (titrage) 412 ; trouvé % : C 78,72 ; H 13,23 calculé pour $C_{26}H_{52}O_2$: P. M. 399 ; C 78,72 ; H 13,21), avec des quantités plus faibles d'acides myristique et stéarique.

L'*acide tuberculostéarique*, isolé des graisses et du phosphatide, représente l'acide ramifié le plus abondant (analyses, *voir* tableau). Le spectre infrarouge du tuberculostéarate de méthyle ne montre aucune des bandes caractéristiques du cycle propanique (3,3 et 9,8 μ). L'acide libre, F 10-11°, fournit le *tuberculostéaramide*, F 76° (trouvé % : C 76,91 ; H 13,34 ; N 4,67 ; calculé pour $C_{19}H_{39}ON$: C 76,70 ; H 13,21 ; N 4,71). L'acide tuberculostéarique, isolé *sans hydrogénation*, est donc un acide ramifié qui possède les mêmes propriétés que l'acide D (—) méthyl-10 stéarique ([5]) ; ceci élimine l'éventualité d'une formation de ce dernier par hydrogénolyse d'un acide du type lactobacillique ([6]), ([7]).

L'*acide mycolipénique* ([8]) a été recherché dans les fractions de chromatographie en se servant des trois propriétés suivantes : forte dextrorotation, point d'ébullition élevé et forte absorption à 217 mμ. Une chromatographie témoin montre que le mycolipénate de méthyle n'est que légèrement plus adsorbé sur alumine que le tuberculostéarate. La seule fraction d'ester susceptible de renfermer du mycolipénate de méthyle, est une fraction à haut point d'ébullition, optiquement inactive, présente à côté du tuberculostéarate de méthyle dans les premiers éluats de la chromatographie des esters des graisses (trouvé % : C 79,82 ; H 13,06 ; OCH_3 6,53 ; calculé pour $C_{28}H_{54}O_2$: C 79,55 ; H 12,88 ; OCH_3 7,34 ; calculé pour $C_{32}H_{64}O_2$: C 79,93 ; H 13,42 ; OCH_3 6,45). Cette fraction pourrait être constituée par un mélange de mycolipénate et de mycocéranate de méthyle (spectre ultraviolet : $\varepsilon = 1150$ à 217 mμ). *L'acide mycolipénique n'existe donc qu'en très faible proportion dans la souche avirulente* H-37 Ra.

L'ester de l'*acide mycocéranique* ([9]) a été isolé par simple distillation des esters des acides liquides des cires A : $[\alpha]_J - 6°$; n_D^{21} 1,4562 (analyse, *voir*

([4]) L.-L. Ramsey et W.-I. Patterson, *J. Assoc. Off. Agric. Chemists*, 31, 1948, p. 441.

([5]) S. Ställberg-Stenhagen, *Ark. Kemi, Min. Geol.*, 26 A, 1948, N° 12.

([6]) Acide à cycle propanique isolé des lipides de *L. arabinosus*, par K. Hofmann et R. A. Lucas, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 1950, p. 4328.

([7]) Ce résultat, confirmé par Cason et ses collaborateurs ([2]), avait déjà été mentionné par nous dans la revue citée sous ([3]).

([8]) N. Polgar et R. Robinson, *Chem. Ind.*, 1951, p. 685.

([9]) N. Polgar, *Chem. Ind.*, 1953, p. 353.

tableau). Son spectre infrarouge est identique à celui d'un échantillon de mycocéranate de méthyle dû au Docteur N. Polgar.

Tableau des analyses.

	Trouvé %.				Calculé %.				
Esters méthyliques.	C.	H.	OCH_3.	C—CH_3.	Formule envisagée.	C.	H.	OCH_3.	1 C—CH_3.
Tuberculostéarate isolé :									
des graisses	77,07	12,87	10,02	8,24	$C_{20}H_{40}O_2$	76,86	12,90	9,93	4,81
du phosphatide	77,00	12,88	9,90	7,45	–	–	–	–	–
Mycocéranate	80,05	13,48	6,40	10,65	$C_{32}H_{64}O_2$	79,93	13,42	6,45	3,19
Ester lévogyre Fraction 1	76,70	12,69	10,40	7,12	$C_{19}H_{38}O_2$	76,45	12,83	10,39	5,0
Ester lévogyre Fraction 2	76,28	12,75	11,18	–	$C_{18}H_{36}O_2$	75,98	12,75	10,91	–
Diester du diacide insaturé	69,90	8,55	21,35	–	$C_{18}H_{28}O_4$	70,09	9,15	20,12	–

Un *acide lévogyre*, en C_{17} ou C_{18}, existe en proportion importante dans les graisses. Son ester méthylique ($[\alpha]_J - 8°$; n_D^{21} 1,4505) est plus fortement adsorbé sur alumine que le tuberculostéarate. Il s'agit d'un acide qui possède une seule ramification (analyse, *voir* tableau) qui serait située près du carboxyle, en raison du pouvoir rotatoire élevé; *amide*, F 70-73° (trouvé % : C 75,80; H 12,95; N 4,99; $C_{18}H_{37}ON$, calculé %, C 76,25; H 13,15; N 4,94).

Un *diacide* en C_{18} (non isolé à l'état pur) est présent dans l'éluat éthéré de la chromatographie des esters d'acides isolés des graisses; il est fortement insaturé (ester : $É_{0,05}$ 160°, $[\alpha]_J - 6°$, spectre U. V. λ_{max} 245 $m\mu$, $\varepsilon = 15\,400$ et λ_{max} 295 $m\mu$, $\varepsilon = 2\,230$) (analyse, *voir* tableau).

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *La dégradation du β-hydroxybutyrate par les extraits de* Clostridium saccharobutyricum. Note (*) de MM. **Bention Nisman, Georges N. Cohen,** Mlle **Susan Wiesendanger** et M. **Jekisiel Szulmajster**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Étude des cofacteurs nécessaires à la dégradation du β-hydroxybutyrate par des extraits obtenus à partir de suspensions ultrasonnées de *Cl. saccharobutyricum*.

Il a été montré précédemment ([1]), ([2]) que les suspensions de *Cl. saccharobutyricum* GR4 dégradent le β-hydroxybutyrate en acétylacétate et acétate en présence d'oxygène comme accepteur d'hydrogène et en butyrate et acétate en son absence. L'objet de cette Note est de préciser le mécanisme enzymatique de cette dégradation. Nous avons utilisé des extraits du même organisme, obtenus sous l'action des ultrasons sur les suspensions lavées.

(*) Séance du 9 décembre 1953.

([1]) B. Nisman, G. Cohen-Bazire et G. N. Cohen, *Comptes rendus*, **231**, 1950, p. 421.

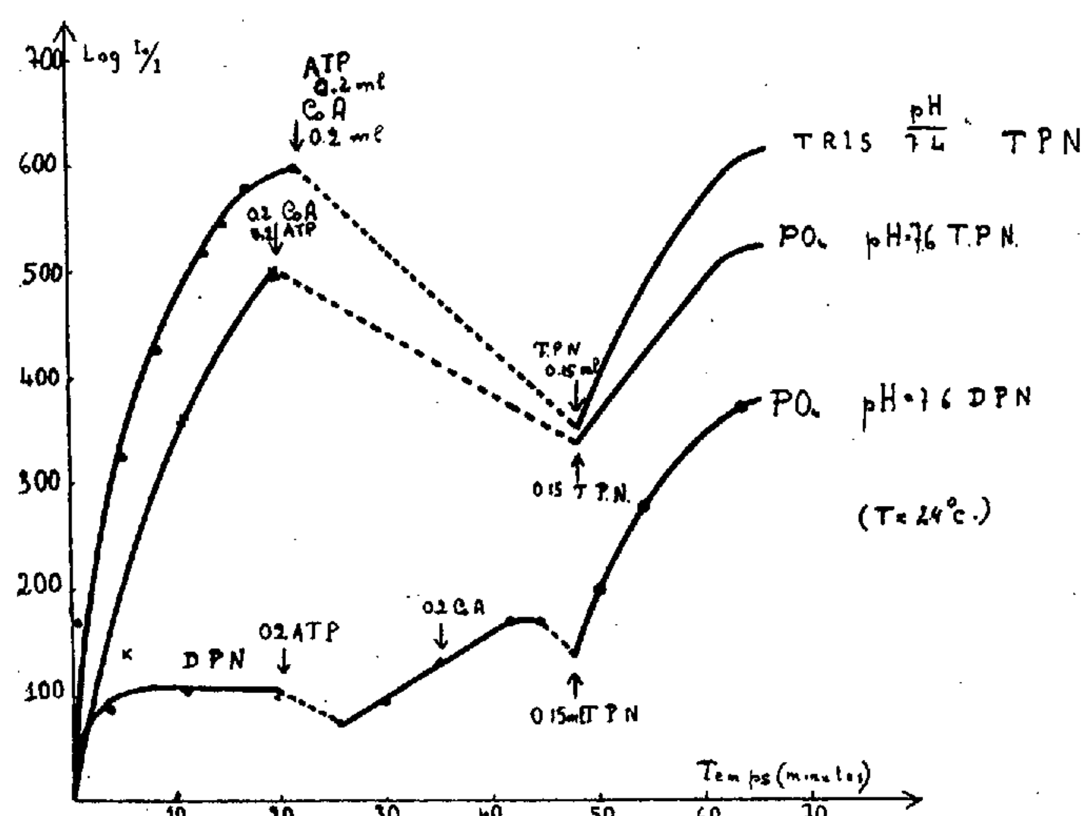
([2]) G. N. Cohen et G. Cohen-Bazire, *Nature*, London, **166**, 1950, p. 1077.

Réactions catalysées par les extraits. — La dégradation du β-hydroxybutyrate par ces extraits peut être schématisée comme suit :

1. β-hydroxybutyrate $\xrightleftharpoons{\text{TPN ou DPN}}$ acétylacétate + TPNH ou DPNH;
2. Acétylacétate $\xrightleftharpoons{\text{ATP + CoA}}$ acétoacétyl-CoA;
3. Acétoacétyl-CoA $\xrightleftharpoons{\text{CoA}}$ 2 acétyl-CoA;
4. Acétyl-CoA $\xrightleftharpoons{PO_4^{---}}$ acétyl-phosphate.

Ces réactions sont catalysées respectivement : 1° par la déshydrogénase proprement dite; 2° par un enzyme qui active l'acétylacétate; 3° par la β-céto-thiolase ([3]); 4° par la phosphotransacétylase ([4]). Les produits finaux de la dégradation dépendront du nombre de ces enzymes dans un extrait donné.

Étude de la réaction 1 : *L'activité enzymatique dépend de la présence du* TPN *ou du* DPN *et du glutathion.* La réduction directe du TPN ou du DPN en présence de l'enzyme et du substrat (enzyme dialysé préalablement en pré-



100 μM de tampon TRIS pH, 7,4 ou phosphate pH, 7,6 + 10 μM de substrat + 5 μM de glutathion + 50 μM KCl + 10,1 mg enzyme (dialysé pendant 6 h) DPN ou TPN : $3{,}4.10^{-3}$ M. ATP : $0{,}5.10^{-1}$ M.

sence d'un réducteur) a été observée spectrophotométriquement par augmentation de l'absorption spécifique à 340 mμ. Cette réduction est beaucoup plus intense avec le TPN qu'avec le DPN dans les mêmes conditions expérimentales (*fig.* 1). La vitesse de la réduction de ces deux cofacteurs tombe rapidement à zéro (*fig.* 1).

([3]) *Bioch. Biophys. Acta.*, **12**, 1953, p. 299.

([4]) E. R. Stadmtan, *J. Cell. Comp. Physiol.*, **41**, suppl. I, p. 89.

Le glutathion n'a aucun effet sur la réduction enzymatique du DPN ou du TPN en absence du substrat. La réduction est beaucoup plus faible si l'on remplace le glutathion par la cystéine, le sulfure de sodium ou le thioglycolate. On est donc en droit de conclure que le glutathion est un cofacteur du système β-hydroxybutyrique déshydrogénase.

Étude des réactions 2 *et* 3 : La présence d'un système qui condense l'acétyl-CoA a déjà été signalée par Nisman et Mager ([5]); ce système a été décrit par Lynen et Ochoa ([3]) et correspond à la β-céto-thiolase qui catalyse la réaction d'équilibre 3. Par contre, la réaction 2 qui se traduit par une activation de l'acétylacétate n'avait jamais été décrite dans un système bactérien. Cette activation a pu être mesurée par l'augmentation de l'absorption spécifique à 303 mμ (qui correspond au maximum d'absorption de l'acéto-acétyl-CoA) en partant d'un extrait ne contenant pas les enzymes 3 et 4 du système β-hydroxybutyrate + TPN + glutathion + CoA + ATP. La détection de l'acide hydroxamique formé en présence d'hydroxylamine dans les mêmes conditions aboutit aux mêmes conclusions. La réoxydation en présence de CoA et d'ATP du TPN réduit enzymatiquement permet de conclure dans le même sens (*fig* 1).

Étude de l'oxydation aérobie. — L'oxydation aérobie (suivie manométriquement) dépend aussi de la présence du TPN (ou du DPN) et du glutathion (tableau I). En présence de tous les enzymes mentionnés plus haut, cette oxydation exige en outre la présence du CoA, de l'ATP et de phosphate inorganique.

TABLEAU I.

Les cupules de Warburg contiennent dans la partie centrale : le substrat + 100 μM tampon TRIS (tris-hydroxyméthyl-amino-méthane) + 0,34 μM TPN ou DPN (sauf dans les cas indiqués sur le tableau) + les autres constituants indiqués plus bas. Dans la partie latérale 0,5 ml enzyme (30-35 mg poids sec) + 5 μM de glutathion réduit. Dans le puits central : 0,2 ml KOH à 20 %.

Enzyme.	Quantité initiale substrat (μM).	Additions.	— O_2 (μM).	+ Acétyl-acétate (μM).	+ Acétate (μM).	+ Acide hydrox-amique (μM).
I_4.....	30	sans DPN ou TPN	1,6	2	—	—
I_4.....	30	+ TPN	13,4	17,6	—	—
G_4.....	20	TPN + 100 μM PO	9	14	6	—
G_4.....	20	TPN + 26 μM ATP$_4$	11	5	30	—
H_4....	20	TPN	—	6,5	0	0
H_4....	20	26 μM ATP + 30 U CoA + TPN	—	7,6	0	0,8

([5]) *Nature*, London, **169**, 1952, 709.

Le fait que les réactions décrites ont lieu en présence soit de TPN, soit de DPN semble correspondre à l'existence de deux systèmes distincts.

La réversibilité de ces réactions enzymatiques fera l'objet d'une Note séparée (6).

PHARMACOLOGIE. — *Relations entre la structure chimique et les propriétés anti-cholinestérasiques d'un groupe d'inhibiteurs sélectifs de l'acétylcholinestérase globulaire du Chien*. Note (*) de MM. **Joseph Jacob** et **Albert Funke**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Plusieurs dérivés diphényliques et dicoumaraniques inhibent sélectivement la « vraie » cholinestérase des globules du Chien à des concentrations sans action sur la « pseudo » cholinestérase plasmatique. Cette sélectivité résulte surtout de la présence de deux fonctions basiques en position convenable et est influencée par des intéractions entre divers autres facteurs structuraux.

Dans des Notes précédentes (1), (2) il a été montré que le diiodométhylate de la *bis*-(pipéridinométhyl-2 coumaranyl-5) cétone (3318 CT) inhibe *in vitro* et *in vivo*, l'acétylcholinestérase (AcChE) des hématies de Chien pour des concentrations n'affectant pas l'activité de la pseudo-cholinestérase du plasma du même animal. Nous présentons ici les résultats observés, *in vitro*, avec des composés apparentés au 3318 CT (méthode de Warburg).

Aucune de ces substances n'a une activité inhibitrice accusée vis-à-vis de la cholinestérase plasmatique (tableau). Par contre, les activités anti — AcChE (tableau) sont le plus souvent très nettes : ne font exception que le 3298 CT, qui est un dérivé monobasique (3), et le 1446 F, dérivé dibasique en $o - o'$. Le 1466 F, isomère en $m - m'$ du 1446 F, est déjà plus efficace que ce dernier. Tous les autres corps diabasiques (composés diphényliques en $p - p'$, et dicoumaraniques en $2 - 2'$) le sont encore davantage; pour ces dérivés actifs, la présence d'un pont cétonique (mais non d'un pont —O— ou —CH_2—) se révèle systématiquement favorable mais dans une mesure différente selon les cas. L'existence des noyaux furaniques et la transformation des amines tertiaires en fonctions ammonium quaternaires ont des influences variables selon les composés considérés.

La *sélectivité* de l'action anti-AcChE est exprimée par les rapports α/β de la dernière colonne du tableau, cette expression n'étant valable que pour les

(6) J. Szulmajster, B. Nisman et G. N. Cohen (sous presse).

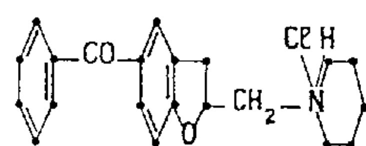
(*) Séance du 9 décembre 1953.

(1) A. Funke, J. Jacob et K. von Däniken, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 149.

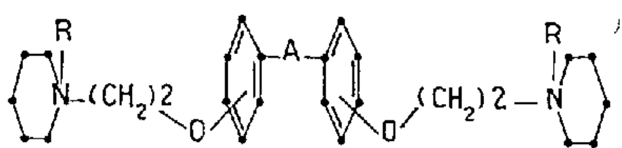
(2) J. Jacob, *Experientia* (sous presse).

(3) De nombreux dérivés monobasiques voisins préparés par Funke et von Däniken (*Bull. Soc. Chim.*, 1953, p. 457) sont également inactifs.

conditions expérimentales résumées dans le tableau car les inhibiteurs décrits ici sont compétitifs et réversibles (2). Avec cette réserve, on constate que la sélectivité existe pour tous les composés porteurs de deux fonctions basiques en position convenable sur les noyaux. Cette caractéristique structurale, essentielle pour cette série, semble avoir une signification assez générale puisque d'autres anti-AcChE sélectifs très récemment décrits, le 302 IS (4), le 284-C 51 et les corps voisins (5), tout comme 2842 CT (6), la présentent également. L'influence des autres facteurs étudiés varie selon le composé en cause.



I (3298 CT)



II (a)



II (b)

		Positions.	A.	R.	Concentration inhibant de 50 % (*in vitro*) les cholinestérases (+) (Chien). α Plasmatique.	β Globulaire.	Rapports $\frac{\alpha}{\beta}$.
I. Dérivé monobasique (++)	3298 CT...	–	–	–	$>1.10^{-3}$	$>1.10^{-4}$	–
II. Dérivés dibasiques :							
a. Diphényliques (+++)	1446 F ...	*o-o'*	–	ClH	1.10^{-4}	$>1.10^{-4}$	<1
	1466 F ...	*m-m'*	–	ClH	6.10^{-4}	6.10^{-6}	100
	1389 F ...	*p-p'*	–	ClH	3.10^{-4}	3.10^{-7}	1 000
	3320 CT...	*p-p'*	CO	ClH	1.10^{-4}	$1\text{-}3.10^{-7}$	300-1 000
	3326 CT...	*p-p'*	CO	CH_3I	1.10^{-4}	$1\text{-}3.10^{-7}$	300-1 000
b. Dicoumaraniques (++)	3157 CT...	2-2'	–	ClH	$\geqq 3.10^{-4}$	3.10^{-6}	100
	3287 CT...	2-2'	–	CH_3I	3.10^{-4}	3.10^{-6}	100
	3191 CT...	2-2'	O	ClH	3.10^{-4}	3.10^{-6}	100
	3295 CT...	2-2'	CH_2	ClH	3.10^{-4}	3.10^{-6}	100
	3204 CT...	2-2'	CO	ClH	3.10^{-4}	1.10^{-7}	3 000
	3318 CT...	2-2'	CO	CH_3I	1.10^{-4}	$0,5\text{-}1.10^{-8}$	10 000-20 000
III. Prostigmine....................		–	–	–	$<1.10^{-7}$	$1\text{-}3.10^{-7}$	<1

(+) Concentrations terminales : plasma citraté 1/30; hématies lavées et hémolysées 1/24; substrat (ajouté au mélange enzyme inhibiteur) acétylcholine 0,06 M (plasma) ou 0,005 M (hématies). (++) Dérivés CT synthétisés par Funke et V. Däniken (*loc. cit.*). (+++) Dérivés préparés : F, par Strickler (*Thèse Doctorat*, Paris, 1938); CT, par l'un de nous (A. F.).

En effet, la fonction cétonique est favorable pour nos dérivés dicoumaraniques mais non pour nos dérivés diphényliques; le noyau furanique est utile

(4) F. Bovet-Nitti, *Rend. Ist. Sup. San.*, **12**, 1949, p. 138.

(5) F. C. Copp, *J. Chem. Soc.*, 1953, p. 3116; L. Austin et W. K. Berry, *Biochem J.*, **53**, 1953, IX P.

(6) A. Funke et F. Depierre, *Comptes rendus*, **230**, 1950, p. 245; F. Depierre, Communication personnelle.

pour les composés cétoniques mais non pour les composés non cétoniques; enfin la transformation des amines tertiaires en fonctions ammonium quaternaires n'accroît la sélectivité que dans le cas du 3318 CT. Il convient cependant de ne pas négliger ces facteurs puisque c'est des inter-relations entre fonction cétonique, groupe furanique, et fonction ammonium quaternaire, que résulte la sélectivité tout particulièrement développée du 3318 CT.

En première approximation, la structure essentiellement dibasique des corps étudiés ici ainsi que des 2842 CT, 284-C 51 et dérivés voisins, conduit à penser que ces inhibiteurs se combinent essentiellement avec le (ou les) groupement (s) anionoïde (s) des AcChE, ce qui opposerait leur mécanisme d'action à celui des composés à fonctions uréthanes et à celui des inhibiteurs phosphorés. Ceci permettrait également, dans une certaine mesure, de rendre compte de leur sélectivité, car les groupements anionoïdes des « pseudo » cholinestérases ont, s'ils existent, un rôle beaucoup plus effacé dans ces derniers enzymes que dans les AcChE.

MICROBIOLOGIE. — *Réactions diastasiques entre les filtrats de culture de germes différents.* Note de MM. **Raoul Kourilsky**, **Rémy Richou** et Mme **Henriette Richou**, présentée par M. Gaston Ramon.

Nous avons montré antérieurement avec G. Ramon (1) que le pouvoir antibiotique des filtrats de culture de *Penicillium notatum* à l'égard du Staphylocoque et du Bacille diphtérique est très altéré, sinon entièrement détruit par les filtrats de culture d'*Actinomyces griseus*. Par contre, l'activité antibiotique des filtrats d'*Actinomyces* ne paraît guère atteinte par le complexe antagoniste retiré de la culture du *Penicillium*.

Au cours de nouveaux essais, nous avons cherché à nous rendre compte si dans les mélanges de différents filtrats de culture on enregistrait une baisse des pouvoirs gélatinolytique, fibrinolytique et antidotique de ces filtrats.

Dans une première expérience nous avons préparé des mélanges renfermant, à parties égales, un filtrat de culture de *Penicillium* (n° 50) et un filtrat de culture d'*Actinomyces* (n° 51). Ces mélanges ont été conservés soit à la température du frigorifique (+ 4°), soit à celle du laboratoire (+ 20°), soit à celle de l'étuve (+ 37°). Les pouvoirs diastasiques et antidotique de ces mélanges et de filtrats témoins, conservés pendant le même temps à la même température, sont titrés à différentes reprises (tableau I).

Dans une deuxième expérience, nous avons préparé une série de mélanges à parties égales en utilisant des filtrats de culture de *P. notatum*, d'*A. griseus*, de *Proteus*, de *P. æruginosa*, de *B. subtilis*. Le pouvoir gélatinolytique de ces divers mélanges et des filtrats témoins a été évalué après un séjour de 13 jours à l'étuve à 37° (tableau II).

---

(1) G. Ramon et R. Richou, *Comptes rendus*, 224, 1947, p. 1605; *Revue d'Immunologie*, 11, 1947, p. 140.

Tableau I.

Contact.	Filtrats.	Pouvoir antidotique.	Pouvoir gélatinolytique.	Pouvoir fibrinolytique.
31 jours au frigo + 3°	Mélange......	+10 —30	2000	+30 —50
	n° 50.........	+ 3 —10	+1000 —2000	+30 —50
	n° 51.........	+10 —30	+1000 —2000	+30 —50
7 jours à + 20°	Mélange......	+10 —30	2000	+30 —50
	n° 50.........	+ 3 —10	+1000 —2000	+30 —50
	n° 51.........	+10 —30	+1000 —2000	+30 —50
7 jours à + 37°	Mélange......	+10 —30	1000	+10 —30
	n° 50.........	+ 3 —10	1000	+10 —30
	n° 51.........	+10 —30	1000	30
60 jours au frigo + 3°	Mélange......	+10 —30	2000	+30 —50
	n° 50.........	+ 3 —10	+1000 —2000	+30 —50
	n° 51.........	+10 —30	+1000 —2000	+30 —50
23 jours à + 20°	Mélange......	+10 —30	+1000 —2000	+30 —50
	n° 50.........	+ 3 —10	+1000 —2000	+30 —50
	n° 51.........	+10 —30	+1000 —2000	+30 —50
23 jours à 37°	Mélange......	+ 3 —10	+ 500 —1000	+10 —30
	n° 50.........	— 1	+ 100 — 300	+10 —30
	n° 51.........	+ 3 —10	+ 500 —1000	+10 —30

Tableau II.

Mélanges.	Titre gélatinolytique (en unités).
Filtrat *Penicillium*............................	500
» *Actinomyces*............................	+100 — 300
» *Proteus*................................	+ 10 — 30
» *P. æruginosa*...........................	+500 — 800
» *Subtilis*...............................	+800 —1000
F. Penicillium + *F. Actinomyces*..............	+300 — 500
» + *F. Proteus*....................	300
» + *F. P. æruginosa*..............	+500 — 800
» + *F. Subtilis*....................	+500 — 800
F. Actinomyces + *F. Proteus*..................	+100 — 300
» + *F. P. æruginosa*.............	+300 — 500
» + *F. B. subtilis*................	+500 — 800
F. Proteus + *F. P. æruginosa*..................	+100 — 300
» + *F. B. subtilis*.....................	300
F. P. æruginosa + *F. B. subtilis*................	500

Contrairement au pouvoir antibiotique, les pouvoirs antidotique, gélatinolytique et fibrinolytique des filtrats de culture de *P. notatum* et d'*A. griseus* ne subissent pas, quand les filtrats sont mélangés, une baisse supérieure à celle enregistrée dans les filtrats maintenus séparément et pendant le même temps dans les mêmes conditions de température.

Il en est de même dans les mélanges de filtrats de culture de *P. notatum*, d'*A. griseus*, de *Proteus*, de *P. æruginosa* et de *B. subtilis*, pour lesquels on n'enregistre aucune baisse ou seulement une baisse peu sensible du pouvoir gélatinolytique ([2]).

Confirmant les constatations que nous avons faites antérieurement avec G. Ramon ([3]), ces résultats montrent que le pouvoir antibiotique et les pouvoirs diastasiques — en particulier le pouvoir antidotique — des filtrats de culture de germes antagonistes appartiennent à des principes différents, les principes responsables du pouvoir diastasique étant particulièrement résistants, alors que les principes antibiotiques sont relativement fragiles.

Du point de vue pratique, il apparaît donc possible de préparer des mélanges de filtrats de culture tels qu'ils soient doués d'un pouvoir fibrinolytique, d'un pouvoir antidotique et d'un pouvoir gélatinolytique élevés, mais il faudra tenir compte du fait que, dans ces mélanges, le pouvoir antibiotique de certains filtrats peut être plus ou moins altéré.

IMMUNOLOGIE. — *Influence d'une substance tréponémicide, la penicilline, sur le nombre des lymphocytes sanguins du Lapin syphilisé.* Note de MM. **Raymond Pautrizel**, **Paul Mattern** et Mme **Françoise Szersnovicz-Léglise**, transmise par M. Henri Devaux.

La destruction des tréponèmes par la pénicilline s'accompagne chez le Lapin syphilisé d'une lymphopénie très accentuée. Cet intense phénomène lymphopénique ne se produit pas avec l'animal neuf ou avec le Lapin syphilisé débarrassé au préalable de ses spirochètes; il reflète la réponse de l'organisme parasité à la libération par la pénicilline des antigènes tréponémiques.

Parmi les substances tréponémicides, certaines comme la pénicilline manifestent leur activité à doses infinitésimales aussi bien *in vitro* qu'*in vivo* et sont dénués, à ces doses, de toute activité toxique ou irritante pour le Lapin. Aussi, grâce à cette substance, nous avons pu étudier sur le Lapin syphilisé certaines des réactions dues à la destruction des tréponèmes qu'il héberge.

Après avoir constaté chez cet animal que parmi les différentes cellules sanguines, les lymphocytes, par leurs variations quantitatives reflètent le plus fidèlement la réponse à une agression, nous avons choisi, comme test, la mesure de la réponse lymphopénique. La numération des lympho-

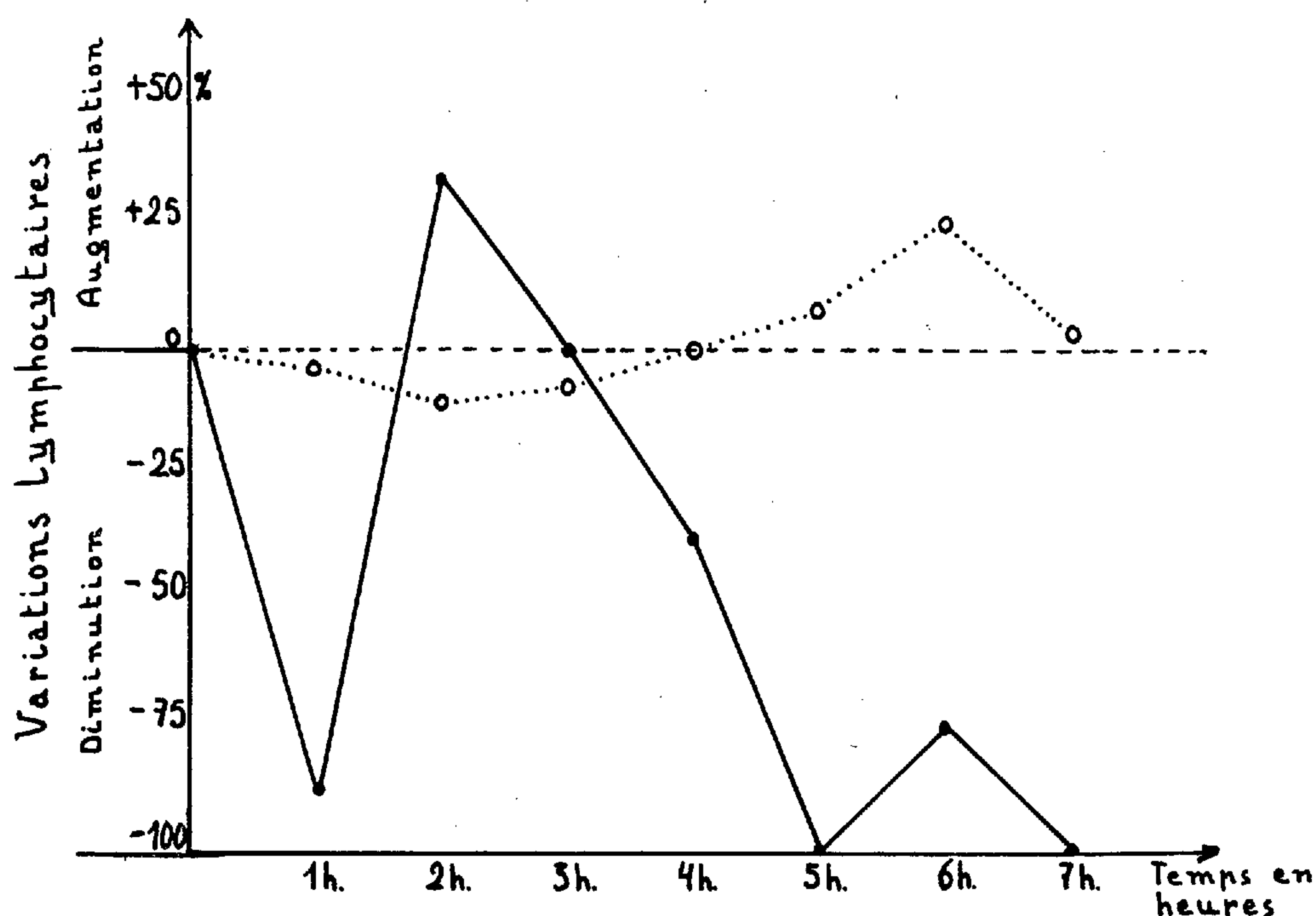
---

([2]) Nous n'avons pas constaté non plus, dans ces différents mélanges, une diminution du pouvoir fibrinolytique des divers filtrats.

([3]) *Voir* par exemple G. Ramon et R. Richou, *Revue d'Immunologie*, 11, 1947, p. 197.

cytes a été faite en soustrayant du nombre des leucocytes totaux celui des cellules qui résistent à l'action lytique du liquide de dilution de Dunger.

A des lapins mâles inoculés avec *Treponema pallidum* (souche Nichols) on injecte par voie intramusculaire 1 cm³ d'une solution de pénicilline G sodique contenant de 5 000 à 100 000 unités; l'injection de cet antibiotique a lieu de deux à dix semaines après l'inoculation des tréponèmes. La numération des lymphocytes sanguins est faite juste avant l'injection de pénicilline puis, après celle-ci, toutes les heures durant 7 h.



Évolution de la teneur du sang en lymphocytes après injection de pénicilline à un lapin syphilisé (*trait plein*) et à un lapin témoin (*trait pointillé*). L'augmentation ou la diminution du nombre des lymphocytes est exprimée en pourcentage par rapport au nombre initial de ces éléments; celui-ci correspond au o de la ligne des ordonnées.

Chez tous les lapins syphilisés, on constate un effondrement de la moitié au moins du nombre des lymphocytes. Dans beaucoup de cas, la réponse lymphopénique est telle qu'on ne trouve plus, pendant un certain temps tout au moins, de lymphocytes sanguins. Il arrive aussi que cette réponse se fasse en deux temps, une poussée de lymphocytose brisant en quelque sorte la continuité de la réponse. Cette réponse lymphopénique est d'une sensibilité extrême. Elle ne semble influencée ni par la quantité de pénicilline injectée (du moins aux doses employées), ni par l'ancienneté de l'infestation, ni par le taux des anticorps circulants (réagine syphilitique). Chez certains animaux inoculés depuis peu, la réponse lymphopénique

fut très nette à la suite de l'injection de pénicilline, alors que la réagine syphilitique n'existait pas encore dans le sérum en quantité suffisante pour être décelée par les tests sérologiques habituels.

D'autre part, chez des animaux non syphilisés ayant reçu également 50 000 unités/kg de pénicilline, il ne se produit jamais de diminutions supérieures à 25 % du nombre initial des lymphocytes.

Des lapins syphilisés, soumis au préalable à une thérapeutique stérilisante, se comportent exactement, à la suite de l'injection de pénicilline, comme des animaux neufs : on ne constate jamais cette lymphopénie intense, notée avec les lapins porteurs de tréponèmes, et cela même si l'animal a été stérilisé depuis peu et possède encore une grande quantité d'anticorps circulant dans le sang.

Cette lymphopénie reflète, selon nous, le conflit entre les antigènes tréponémiques libérés et les anticorps élaborés par l'hôte.

La diminution considérable du nombre des lymphocytes circulant à la suite de l'injection de pénicilline à l'animal syphilisé traduit de façon fidèle la réponse de l'organisme parasité à la brutale destruction des tréponèmes et constitue un nouveau test particulièrement sensible de l'allergie syphilitique chez le Lapin.

La séance est levée à 16 h 55 m.

R. C.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

Ouvrages reçus pendant les séances de novembre 1953 (*suite et fin*).

O arroz (Estudo botânico), por João de Carvalho e Vasconcellos. Lisboa, Ministério da economica, 1953; 1 vol. 23,5 cm.

Les lapons du Finnmarck. Essai de géographie humaine et de psychologie des peuples, par Marc-Étienne Ficatier et Pierre Vassal. Le Havre, Imprimerie Marcel Etaix, 1949; 1 fasc. 24 cm.

Enquête anthropologique dans le département des Hautes-Alpes : Résultats préliminaires, par Pierre-A. Vassal. Extrait du *Bulletin de la Société d'anthropologie*. T. III. Dixième série, 1952; 1 feuille 24,5 cm.

Étude de quelques asymétries fonctionnelles, par PIERRE VASSAL; 1 fasc. 24,5 cm.

Répartition et morphologie du système pileux suivant les types humains, par PIERRE-A.-G. VASSAL. Extrait de la *Revue du pathologie comparée et d'hygiène générale*. T. LII. N° 638, 1952. Paris, Pacomhy, 1952; 1 fasc. 24 cm.

Les conférences du Palais de la Découverte. Série A. N° 185 : *Les aspects nouveaux du mécanisme des métamorphoses chimiques*, par RENÉ AUDUBERT. Série D, n° 24 : *Machines pensantes*, par H. FREUDENTHAL. Paris, Université de Paris, 1953; 2 fasc. 18 cm.

British Spiders, by G. H. LOCKET and A. F. MILLIDGE. Vol. II. London, Royal Society, 1953; 1 vol. 21,5 cm.

Glasgow University Calendar 1953-1954, published by THE UNIVERSITY. Glasgov, Jackson, Son and C°, 1953 ; 1 vol. 22 cm.

Harold Bohr. Collected mathematical Works in three volumes, published by THE RASK-ØRSTED FOUNDATION and THE CARLSBERG FOUNDATION. København, Dansk Mathematisk Forening, 1952; 1 vol. 27,5 cm.

Protectorat de la République française au Maroc. Direction de la production industrielle et des mines. Division des mines et de la géologie. Service géologique. *Notes et Mémoires*. n° 72 *bis*. *Carte géologique provisoire des environs de Casablanca*, au 1/200 000e. *Notice explicative*, par GEORGES LECOINTRE et M. GIGOUT. Rabat, Imprimerie officielle, 1950 ; 1 fasc. 24,5 cm et 1 planche 80 × 50 cm.

Id. — *Feuille Hammada du Guir*, par GEORGES CHOUBERT, à l'échelle du 1/500 000e; 1 planche 112 × 76 cm.

Carte géologique d'exploration du territoire autonome du Tadla, par JACQUES BOURCART, 1942, à l'échelle du 1/200 000e; 1 planche 80 × 56 cm.

FIN DU TOME DEUX-CENT-TRENTE-SEPTIÈME.

COMPTES RENDUS
DES SÉANCES DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES.

TABLES ALPHABÉTIQUES.

JUILLET-DÉCEMBRE 1953.

TABLE DES MATIÈRES DU TOME 237.

I. — PARTIE SCIENTIFIQUE.

A

B

C

D

E

F

G

H

I

K

L

M

N

O

P

Q

R

S

T

U

V

Z

II. — PARTIE ACADÉMIQUE.

A

B

C

D

E

H

I

J

M

N

O

P

R

S

U

V

TABLE DES AUTEURS.

A

B

C

D

E

F

G

H

I

J

K

L

M

N

O

P

Q

R

S

T

U

V

W

X

Y

Z

GAUTHIER-VILLARS,
ÉDITEUR-IMPRIMEUR-LIBRAIRE DES COMPTES RENDUS DES SÉANCES DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES
Paris. — Quai des Grands-Augustins, 55.

147923-55.